Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Achtundfünfzigster Band.

Mit 34 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1908.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. Mai 1908.

Seite

N. S. Kurnakow und N. S. Konstantinow, Antimonide des Eisens und des Cadmiums. Mit 6 Figuren im Text und 2 Tafeln. (26. Januar 1908) 1

Otto Rabe, Studien über Thalliumoxyde IV. (25. Februar 1908) . . . 23

F. A. Gooch und Graham Edgar, Die Reduktion der Vanadinsäure durch Zink und Magnesium. (20. Februar 1908) 39

O. Sackur und H. Pick, Zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen. (4. März 1908) 46

F. Willy Hinrichsen, Über die Darstellung von reinem Chlorammonium. (10. März 1908) 59

F. A. Gooch und F. B. Beyer, Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektroanalyse. Mit 4 Figuren im Text. (2. März 1908) 65

R. Vogel und G. Tammann, Über Vanadin-Eisenlegierungen. LXII. Mit 2 Figuren im Text. (2. März 1908) 73

F. Willy Hinrichsen, Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien. Mit 3 Figuren im Text. (10. März 1908) 83

Eduard Jordis, Beiträge zur Kenntnis der Silikate VIII. (20. März 1908) 98

E. Groschuff, Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur. Mit 2 Figuren im Text. (17. März 1908) 102

E. Groschuff, Über wasserfreie Molybdate I. Mit 1 Figur im Text. (17. März 1908) 113

S. H. C. Briggs, Über Chromate. (2. März 1908) 120

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Mai 1908.

Charles Robert Sanger und Otis Fisher Black, Die quantitative Bestimmung von Arsen nach der Methode von Gutzeit. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (7. September 1907) 121

W. Ffaenkel, Über Silicium-Aluminiumlegierungen. LXIII. Mit 1 Figur im Text. (17. März 1908) 154

W. Herz und F. Kuhn, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. VI. (29. März 1908) 159

H. W. Woudstra, Über die Genauigkeit kolorimetrischer Bleibestimmungen. (4. April 1908) 168

R. F. Weinland und Th. Schumann, Über Sulfatochromchlorid. (31. März 1908) 176

V. Rothmund und O. Flaschner, Über die Elekroreduktion des Hydroxylamins. (12. April 1908) 183

A. Kolb und R. Formhals, Über die Einwirkung von Kaliumjodid und Salzsäure auf Antimonsäure. (11. April 1908) 189

185654

Seite

A. Kolb und R. Formhals, Die titrimetrische Bestimmung des Antimons. (11. April 1908) 202
Otto Ruff und Hugo Graf, Der Dampfdruck des Schwefels bei niederen Temperaturen. (13. April 1908) 209
F. Wirth, Umwandlungskonzentrationen I. Mit 4 Figuren im Text. (27. März 1908) 213
P. Pfeiffer, Zur Stereochemie des Chroms V. (14. April 1908) . . . 228
Alfred Benrath, Über den Einfluſs der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung. (21. März 1908) 257

Heft 3.

Ausgegeben am 13. Juni 1908.

Hermann Grossmann, Über die Hydrolyse wässeriger Lösungen von Ammoniumrhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden. (9. April 1908) 265
P. Pfeiffer, Zur Stereochemie des Chroms VI. (14. April 1908) . . . 272
P. Pfeiffer, Zur Stereochemie des Chroms VII. (14. April 1908) . . . 294
P. Pfeiffer, Zusammenstellung der Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen. (14. April 1908) 317
Otto Ruff, Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid. (1. Mai 1908) 325
Fritz Ephraim, Über die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Jod. Mit 3 Figuren im Text. (18. April 1908) 338
Fritz Ephraim, Über eine neue Reaktion der Thallosalze. (18. April 1908) 353
F. Richarz, Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit I. Mit 3 Figuren im Text. (19. April 1908) 356
Graham Edgar, Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander. (12. Mai 1908) 375
H. D. Newton, Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titanosulfat. (12. Mai 1908) 378

Heft 4.

Ausgegeben am 23. Juni 1908.

George Mc Phail Smith, Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Mit 2 Figuren im Text. (3. April 1908) 381
L. Pissarjewsky, Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers. (17. April 1908) 399
Max Gröger, Über Ammoniumdoppelchromate. (30. April 1908) . . . 412
F. A. Gooch und Ernst A. Eddy, Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat. (12. Mai 1908) 427
P. Pfeiffer und M. Tilgner, Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen. (28. April 1908) 433
T. E. Thorpe, Das Atomgewicht des Radiums Mit 2 Figuren im Text. (12. Mai 1908) 443
Berichtigung 456

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 58.

Antimonide des Eisens und des Cadmiums.

Von

N. S. Kurnakow und N. S. Konstantinow.[1]

Mit 6 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Bestimmte Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts mit verschiedenen Metallen zeigen eine unzweifelhafte Ànalogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffderivate. Dieses Verhalten tritt mit besonderer Deutlichkeit bei den Metalliden (Antimoniden oder Stibiden) hervor, die in der letzten Zeit eingehend untersucht worden sind.

Bei den Antimoniden der elektropositiven Metalle der I., II. und III. Gruppe des periodischen Systems sehen wir das Auftreten von zwei Wasserstofftypen SbH_3 und SbH_2 (oder Sb_2H_4). Durch Substitution des Wasserstoffes in SbH_3 durch ein-, zwei- oder dreiatomige Metalle sind folgende Verbindungen gebildet:

$SbLi_3$ (Lebeau)	Sb_2Mg_3 (Grube)
$SbNa_3$ (Mathewson)	Sb_2Zn_3 (Cooke, Mönkemeyer, Żemczużny)
SbK_3 (Loewig)	Sb_2Cd_3 (Kurnakow und Konstantinow,
$SbCu_3$ (Stead, Baikow)	SbAl (Wright, Gautier). [Treitschke)

Als Derivate des bis jetzt noch unbekannten Antimonwasserstoffes SbH_2 (oder Sb_2H_4), welcher zum Typus des Hydrazins N_2H_4 oder des flüssigen Phosphorwasserstoffes P_2H_4 gehört, erweisen sich die Verbindungen:

$SbCu_2$ (Stead, Baikow)
SbZn (Cooke, Mönkemeyer, Żemczużny)
SbCd (Kurnakow und Konstantinow, Treitschke).

[1] Aus den *Ber. d. St. Petersburger Polytechnischen Institutes* **8** (1907), 139 ins Deutsche übertragen von J. Pinsker-Berlin.

Allein mit diesen zwei Typen sind die Repräsentanten der Antimonklasse noch lange nicht erschöpft. Bei den Verbindungen des Antimons mit den Schwermetallen der VII. und VIII. Gruppe des periodischen Systems — Mn, Fe, Co, Ni, Pt — treten neue Typen Sb_2M^{II}, SbM^{II}_3 und $Sb_2M^{II}_3$ hervor, die aufserordentliche Stabilität besitzen und in der Natur in Form von verschiedenen Mineralien verbreitet sind.

Die Antimonide der allgemeinen Formel Sb_2M^{II} stellen die Derivaten der niedrigsten Wasserstoffverbindung SbH oder Sb_2H_2 dar, und die Körper $Sb_2M^{II}_5$ und SbM^{II}_3 sind dadurch bemerkenswert, dafs ihr Gehalt an Metall M^{II} den für die Derivate der höchsten Wasserstoffverbindung des Antimons SbH_3 theoretisch erforderlichen übersteigt.

In der vorliegenden Abhandlung werden die von uns bei der Untersuchung der Legierungen des Antimons mit Eisen und Cadmium erhaltenen Resultate wiedergegeben.

1. Legierungen von Antimon mit Eisen.[1]

Über die chemische Natur der genannten Legierungen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor. Bergmann, Reaumur, Gehlen und Bertier zeigten, dafs Eisen und Antimon sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Nach den Beobachtungen von Christoffle[2] sind die den Atomverhältnissen Sb : Fe = 1 : 1—1.5 entsprechenden Legierungen so spröde, dafs sie sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lassen.

P. Weiss[3] untersuchte die magnetischen Eigenschaften, wobei es sich zeigte, dafs eine Legierung mit 38.6 Gewichtsprozenten Fe ihren remanenten Magnetismus vollständig verliert und zum Unterschiede von den meisten anderen schwachmagnetischen oder diamagnetischen Körpern nicht proportional der Intensität des Magnetfeldes magnetisiert wird.

Diese Legierung kommt dem von uns gefundenen dystektischen Punkte bei 40.17 Gewichtsprozenten Fe, der die bestimmte Verbindung Fe_3Sb_2 charakterisiert, sehr nahe.

[1] Mitgeteilt der chem. Abteilung der russ. phys.-chem. Gesell. in der Sitzung vom 2. März 1906.

[2] P. Christoffle, Recherches sur les combinaisons de l'antimoine avec les différents métaux. Thèse, Göttingen (1863), p. 20.

[3] P. Weiss, Thèse de doctorat des sciences, Paris 1896. — Guillet, Etude industrielle des alliages metalliques, p. 448.

Zur Gewinnung von Legierungen mit einem Fe-Gehalt bis zu 20 Gewichtsprozenten gingen wir von einem besonders dargestellten und analysierten eisenreichen (65 % Fe und 35 % Sb) Präparate aus, das zu einer bestimmten Menge Antimon hinzugefügt wurde.

Diese Legierung von 65 % Fe wurde nach dem Verfahren von GOLDSCHMIDT durch Eintragen von Antimonstücken in das geschmolzene Eisen erhalten, nachdem die Reaktion zwischen Eisenoxyd mit Aluminium bereits stattgefunden hatte.

Die Schmelzoperation wurde zum Teil in FLETCHERschen Gasöfen ausgeführt, in den meisten Fällen dienten aber zu diesem Zwecke Kryptolöfen. Die letzten geben leicht hohe Temperaturen und gestatten die Abkühlungsgeschwindigkeit zu regulieren.

Bei den thermometrischen Bestimmungen wurden die einzelnen Substanzen so abgewogen, dafs ein Regulus von 50—60 g entstand. Zum Schutze der Schmelzen vor Oxydation wurde bei Legierungen von 0—50 Gewichtsprozenten Fe Kohlenpulver zugefügt; die unmittelbare Wägung der Reguli nach dem Versuche ergab sehr geringe Gewichtsänderungen. Die Aufzeichnung der Abkühlungskurven geschah automatisch mit Hilfe des Registrierpyrometers.[1] Nach der Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes (200 Ohm) in die Kette des Thermoelementes von LE CHATELIER entsprach 1 mm der Verschiebung des Lichtpunktes auf dem Bromsilberpapier 2.6°.

Die Resultate der pyrometrischen Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

(S. Tabelle 1, S. 4.)

Die graphische Darstellung der Resultate der Tabelle 1 gibt das Schmelzdiagramm *A B C D E F* (Fig. 1), das aus vier einzelnen Zweigen *A B*, *B C*, *C D E*, *E F* besteht, welche auf die Existenz einer gleichen Anzahl von festen Phasen hinweist. Die Bedingungen der Ausscheidung der letzten sind durch folgende ausgezeichnete Punkte charakterisiert:

	Gewichtsprozente Fe	Gewichtsprozente Sb	Temp. in °
Eutektischer Punkt *B*	1.5	98 5	628
Umwandlungspunkt *C*	7.0	93.0	732
Dystektischer Punkt *D*	41.17	58.83	1014
Eutektischer Punkt *E*	49.50	50.50	1002

[1] N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **36** (1904), 341; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Tabelle 1.

Legierungen von Antimon mit Eisen.

Atom-%		Gewichts-%		Temperaturen in °			Bemerkungen
Sb	Fe	Sb	Fe	Beginn d. Krystallisation	Umwandlungspunkt	Eutektikum	
100.0	—	100.0	—	632	—	—	
97.9	2.1	99.0	1.0	630	—	628	
96.8	3.2	98.5	1.5	628	—	628	Eutekt. Punkt *B*
92.8	7.2	96.5	3.5	688	—	628	
86.1	13.9	93.0	7.0	732	—	628	Umwandlungspunkt *C*
88.3	11.7	94.2	5.8	716	—	628	
82.7	17.3	91.0	9.0	785	728	628	
79	21	89.0	11.0	813	728	629	
74.5	25.5	86.0	14.0	850	730	629	
68.9	31.1	83.0	17.0	885	730	628	
62.4	37.6	78.0	22.0	954	728	628	
58.3	41.7	75.0	25.0	972	726	628	
54.5	45.5	72.0	28.0	986	721	628	
51.5	48.5	69.5	30.5	990	719	—	
48.6	51.4	67.0	33.0	993	716	—	
45.3	54.7	64.0	36.0	1000	717	—	
43.2	56.8	62.0	38.0	1010	718	—	
39.4	60.6	58.3	41.7	1014	—	—	Dystektikum *D*
38.2	61.8	57.0	43.0	1012	—	—	
36.3	63.7	55.0	45.0	1012	—	—	
35.4	64.6	54.0	46.0	—	—	1002	
34.4	65.6	53.0	47	—	—	—	
32.2	67.8	50.5	49.5	1002	—	1002	Eutektikum *E*
26.8	73.2	44.0	56.0	1132	—	1002	
24.1	75.9	40.0	60.0	1182	—	1002	
20.7	79.3	36.0	64.0	1242	—	1002	
17.3	82.7	31.0	69.0	1282	—	1002	
9.0	81.0	17.7	82.3	1400	—	1005	
4.5	95.5	9.4	90.6	1470	—	1005	
2.4	97.6	5.0	95.0	1504	—	—	
—	100.0	—	100.0	1544	—	—	

Der Zweig *FE* entspricht der Krystallisation des Eisens. Die Ausscheidungen des genannten Metalles in Form dunkler Dendriten zeigten sich beim Ätzen der Schliffe mit verdünnter Salpetersäure,

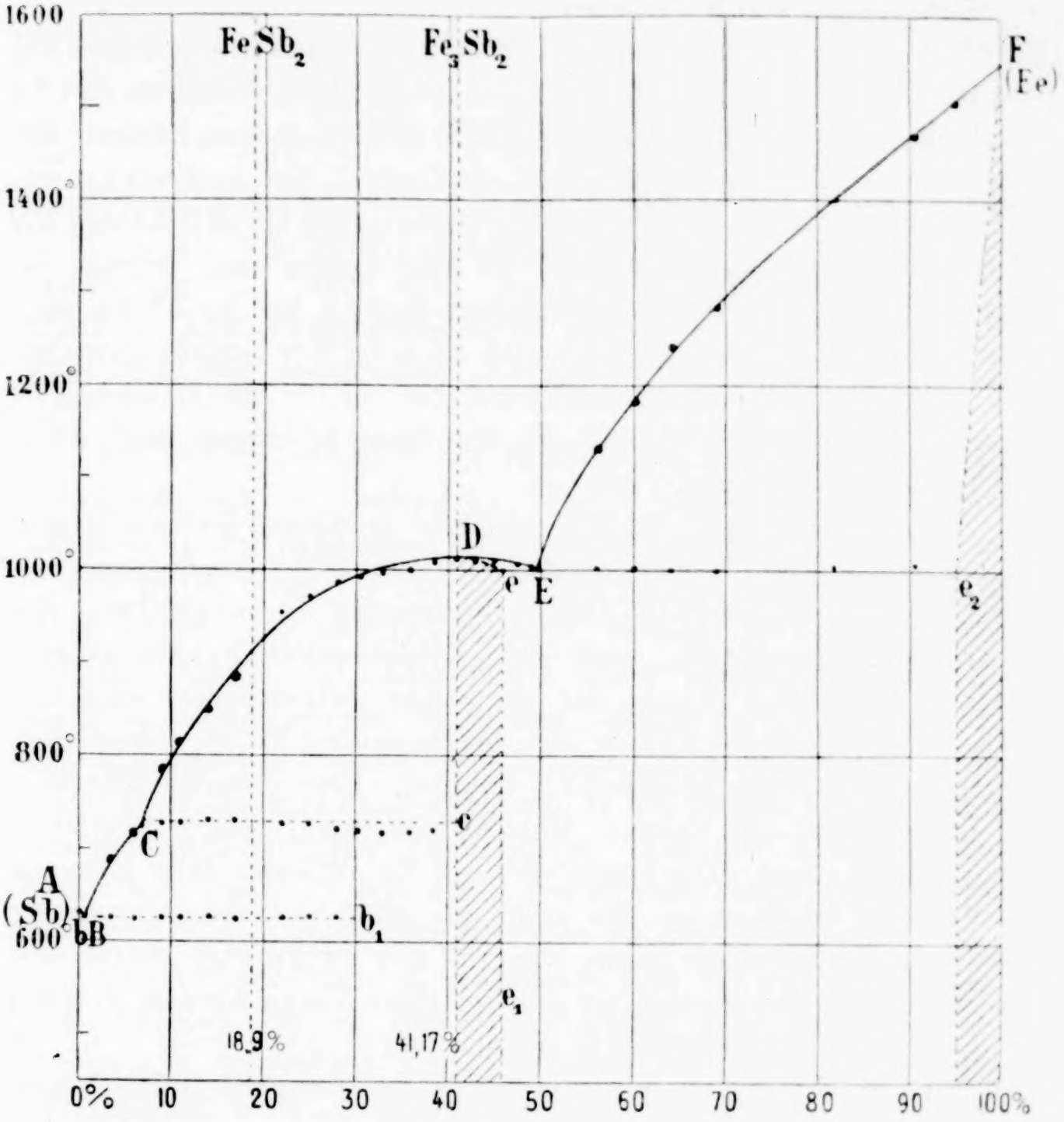


Fig. 1.

Legierungen von Eisen mit Antimon.

wie dies auf dem Mikrogramm 1, Tafel I (bei 120facher Vergrößserung), ersichtlich ist. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Menge des zweiten Strukturelementes — der hellen eutektischen Masse — allmählich ab. Entsprechende eutektische Haltepunkte auf den Abkühlungskurven lassen sich auch bei Legierungen mit 5 Gewichtsprozenten Sb verfolgen. Dies weist darauf hin, dafs die Konzentration der festen Lösungen des Antimons in Eisen 5 Gewichtsprozente Sb

nicht übersteigt. Die Existenz fester Lösungen wird auch durch die homogene Struktur der Schliffe im Intervalle 0—5 Gewichtsprozente Sb bestätigt.

Der Zweig CDE ist durch das Temperaturmaximum D bei 1014° und 60 Atomprozenten Fe (41.17 Gewichtsprozente Fe) charakterisiert. Aus der Tatsache, dafs das Atomverhältnis Sb : Fe im Punkte D gleich 2 : 3 ist, folgt, dafs sich in diesem Gebiete das Antimonid Sb_2Fe_3 ausscheidet, das als Derivat des Antimonwasserstoffes SbH_3 erscheint. Die Temperaturerniedrigung auf dem Zweige DE (41.17—49.5 Gewichtsprozent Fe) ist sehr gering und beträgt im ganzen 12°. Das Fehlen eutektischer Punkte bei 1002° auf den Abkühlungskurven und die homogene Struktur der Schliffe sprechen dafür, dafs in den Konzentrationsgrenzen 41.17—46.00 Gewichtsprozente Fe, die Verbindung Fe_3Sb_2 feste Lösungen mit überschüssigem Eisen bildet.

Zur Charakteristik der Mikrostruktur in diesem Gebiete mögen Figg. 2 und 3, Tafel I, dienen. Auf der letzten ist das Photogramm eines Präparates mit 41.2 Gewichtsprozenten Fe abgebildet, das seiner Zusammensetzung nach dem dystektischen Punkte D entspricht. Nach dem Ätzen mit schwacher Salpetersäure sind auf demselben homogene Körner des Antimonides Fe_3Sb_2 ohne Beimengungen von Zwischensubstanz sichtbar. Eine derartige Struktur ist Legierungen mit einem Gehalt von 41.17—46.0 Gewichtsprozenten Fe eigen. Die Gegenwart des Eutektikums läfst sich nur bei Schliffen beobachten, die mehr als 46.0 Gewichtsprozente Fe enthalten. Um die sehr feine, schicht- und punktartige eutektische Masse sichtbar zu machen, ist eine stärkere Vergrößserung (300 bis 400fach; siehe Fig. 2, Tafel I) erforderlich.

Bei der Erstarrung der dem Gebiete CD angehörenden Legierungen (7.0—41.17 Gewichtsprozente Fe) läfst sich ein zweiter Haltepunkt bei 732° beobachten, der dem Umwandlungspunktę C (7.0 Gewichtsprozente Fe) entspricht.

Bei Temperaturen unterhalb 732° scheidet sich aus der geschmolzenen Masse ein neuer, antimonreicherer Körper aus, dem die Zusammensetzung $FeSb_2$-Eisendiantimonid zukommt. Demselben gehört der Zweig CB des Diagrammes an, der zwischen dem Umwandlungspunkte C und dem Antimoneutektikum B liegt. Wie die Abkühlungskurven zeigen, erfolgt im eutektischen Punkte B die vollkommene Erstarrung sämtlicher 0—28 Gewichtsprozenten Fe enthaltenden Legierungen (Linie bBb_1).

Der der Krystallisation des freien Antimons entsprechende Zweig $A\,B$ ist von sehr geringer Ausdehnung (von 0—1.5 Gewichtsprozenten Fe).

Die Verbindung $FeSb_2$ läfst sich nicht ohne Zersetzung schmelzen; im Umwandlungspunkte C (bei 732°) liegt das Gleichgewichtssystem:

$$3\,FeSb_2 \rightleftarrows Fe_3Sb_2 + 4\,Sb$$

vor.

Bei Erniedrigung der Temperatur unterhalb 732° schreitet diese Reaktion unter Bildung von $FeSb_2$ fort, aber zu ihrer vollständigen Beendigung ist eine sehr lange Zeit erforderlich. Bei den üblichen Abkühlungsbedingungen erreicht der genannte Prozefs auch nach der vollständigen Erstarrung der Legierung sein Ende nicht.

Bei den Antimoniden der Metalle der VIII. Gruppe — Eisen, Nickel, Kobalt — beobachten wir im allgemeinen eine gewisse Trägheit in den chemischen Wechselwirkungen und eine Neigung für das Auftreten instabiler Zustände. Die Untersuchungen der Antimonverbindungen der elektropositiveren Metalle der II. Gruppe, wie z. B. des Zinks[1] und Cadmiums (s. unten) zeigen, dafs auch diesen instabile Gleichgewichte eigen sind, allein nach vollständiger Erstarrung findet bei weiterer Temperaturerniedrigung eine Reaktion unter Wärmeentwickelung statt, welche das System in seinen stabilen Zustand zurückzuführen bestrebt ist. Auf den Abkühlungskurven macht sich dieser Prozefs durch grofse Temperatursprünge merkbar, die bei den Zink-Antimonlegierungen bis 80° erreichen.

Bei den Antimoniden des Eisens und des Nickels bleiben die festen Körper, die im flüssigen Zustande nicht zur Reaktion gelangten, in demselben Zustande auch bei weiterer Temperaturerniedrigung, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit erheblich ist.

Diese Erscheinungen bieten grofse Schwierigkeiten bei den thermischen und mikroskopischen Untersuchungen der Legierungen.

So werden beispielsweise bei einer der Formel des Diantimonides $FeSb_2$ (18.9 Gewichtsprozente Fe, 33.33 Atomprozente Fe entsprechenden Legierung bei gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten (1—2 Stunden im Intervalle 1000—300°) Schliffe erhalten, welche die Gegenwart dreier Strukturelemente aufweisen, wie dies auf Mikrogramm 4, Tafel I, deutlich zu sehen ist. Die durch die

[1] S. Żemczużny, *Journ. russ. chem. Ges.* **38** (1906), 17; *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 484.

Salpetersäure dunkel gefärbte Fe_3Sb_2-Dendriten stellen primäre Abscheidungen bei der Erstarrung der flüssigen Schmelze dar; sie sind von einer Hülle aus den später angewachsenen eckigen Krystallen des Diantimonides $FeSb_2$ umgeben. Das letztere tritt beim Polieren in Form von Erhöhungen auf der Oberfläche der eutektischen Masse auf, die vorwiegend aus Antimon besteht (98.5 Gewichtsprozente Sb). Anscheinend verhindert die Hülle von $FeSb_2$, dafs die Krystalle Fe_3Sb_2 mit dem antimonreichen Eutektikum nach der Gleichung:

$$Fe_3Sb_2 + 4\,Sb = 3\,FeSb_2$$

in Reaktion treten.

Nur eine sehr dauernde Erhitzung auf Temperaturen zwischen dem eutektischen und dem Umwandlungspunkte (628—732°) gab die Möglichkeit, die genannte Reaktion zu Ende zu bringen und das System in den stabilen Zustand überzuführen.

Nach 30stündigem Glühen im elektrischen Ofen von Heräus bei 710° zeigte eine Legierung mit dem Verhältnis Fe: Sb = 1 : 2 (18.9 Gewichtsprozent Fe, 33.33 Atomprozent Fe) die Struktur, die einem homogenen Körper eigen ist. Das Mikrogramm des in dieser Weise geglühten Präparates ist in Fig. 5, Tafel I, dargestellt. Die Ätzung mit Salpetersäure zeigt im Schliffe Krystallkörner, auf deren Berührungsflächen keine Zwischensubstanz bemerkbar ist. Die für die ungeglühte Legierung charakteristischen dunklen Fe_3Sb_2-Dendriten und das antimonhaltige Eutektikum (s. Fig. 4, Tafel I) sind vollkommen verschwunden.

Die Schliffe der Legierungen mit 1.5—7 Gewichtsprozent Fe zeigen die charakteristischen Ausscheidungen der Verbindung $FeSb_2$ in Form von rhombischen Skeletten, die auf dem dunklen Untergrunde der eutektischen Masse nach der Ätzung mit verdünnter Salpetersäure deutlich hervortreten (s. Fig. 6, Tafel I, und Fig. 7, Tafel II). Die Hohlräume der Reguli sind mit glänzenden feinen Krystallen dieser Substanz oft besät.

In vorzüglich ausgebildeten Krystallen kommt das Diantimonid $FeSb_2$ in dem sogenannten „Rohantimon“ vor — einem Hüttenprodukte, das beim Schmelzen der Antimonerze nach der Niederschlagsarbeit erhalten wird. Zu diesem Zwecke wird das natürliche Antimonsulfid Sb_2S_3 mit einem Überschufs von metallischen Eisen behandelt, wobei die Reaktion:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe = 2\,Sb + 3\,FeS$$

stattfindet.

Das Schwefeleisen (mit einem Teil vom Schwefelantimon) scheidet sich in Form einer Schicht — des Rohsteins — aus, und das erhaltene Antimon löst eine gewisse Menge Eisen und anderer Beimengungen auf. Dieses eisenhaltige Produkt führt den Namen „Rohantimon“ in ungarischen Hütten und „Singles“ in England. Das Rohantimon der englischen Fabriken (Singles) enthält nach SCHNABEL:[1]

Sb	91.63 %
Fe	7.23
S	0.82

Dieses wird einer weiteren Verarbeitung unterworfen, von Eisen gereinigt und liefert dann das käufliche metallische Antimon (antimonium regulus).

Bei der Besichtigung der metallurgischen Abteilung der Pariser Weltausstellung 1900 hat einer von uns, dank der Liebenswürdigkeit der Administration der ungarischen Abteilung, Proben Rohantimons des ungarischen Antimonwerkes Szalonak (Komitat Eisenburg) erhalten, die in den Hohlräumen schön ausgebildete Krystalle enthielten, welche das oben genannte Diantimonid darstellen. Nach der von der Hüttenadministration mitgeteilten Analyse bestand das Rohantimon aus:

Sb	86.45 %
Fe	10.06
S	3.15
As	0.09
Cu	0.01
	99.76 %

Die aus demselben ausgelesenen Krystalle bestanden aus Eisen und Antimon; die Analyse ergab folgendes:

Sb	86.90 %
Fe	12.74
S	0.33
	99.97 %

Die Formel des Diantimonids $FeSb_2$ erfordert 18.92 Gewichtsprozent Fe.

Bei sorgfältigeren Auslesen wurden von uns Krystalle mit einem höheren Eisengehalt — bis 14.3 % — erhalten; es ist aber

[1] SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde II, 2. Aufl., S. 594.

kaum möglich, in dieser Weise zu der reinen Verbindung zu gelangen. Die Untersuchung eines geätzten Schliffes unter dem Mikroskop zeigte 2 Strukturelemente, die ihrem äufseren Aussehen nach mit denen in Fig. 6, Tafel I, und Fig. 7, Tafel II, identisch sind. Es ist offenbar unmöglich, durch einfaches mechanisches Auslesen das Diantimonid von der eutektischen Masse, die überschüssiges Antimon enthält, gänzlich abzusondern.

Die ersten Messungen der Krystalle des Diantimonids $FeSb_2$ wurden auf unsere Bitte von G. Wyrouboff in Paris ausgeführt; ferner sind wir für die eingehendere krystallographische Untersuchung Herrn W. Isküll in St. Petersburg verpflichtet. Bei dieser Gelegenheit möchten wir den genannten Herren unseren herzlichsten Dank aussprechen. Nach den Beobachtungen dieser Forscher gehören die Krystalle des Diantimonids dem rhombischen System an mit dem Axenverhältnisse:

$$a:b:c = 0.5490:1:1.1237 \text{ (G. Wyrouboff)},$$
$$= 0.5490:1:1.1212 \text{ (W. Isküll)}.$$

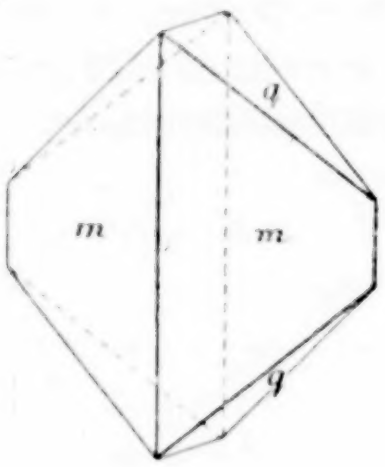


Fig. 2.

Die nachstehenden Angaben sind der Abhandlung von W. Isküll[1] entnommen:

„Die Krystalle von der Gröfse bis 3 mm sind zu stahlgrauen Drusen vereinigt, die einen starken Glanz besitzen. Bei aufmerksamer Betrachtung weisen sie eine skelettförmige Struktur mit stufenartigen Vertiefungen an den Flächen auf; daher besitzen nur die sehr kleinen Individuen vollkommen glatte Flächen. Fig. 2 veranschaulicht die äufsere Form der Diantimonidkrystalle. Der Habitus, prismatisch. Die beobachteten Formen: m (110), q (011).

	Zahl d. Messungen	Mittel	Berechnet
$m:m = (110):(110) =$	24	$57^0\,32' \mp 4'$	—
$q:q = (011):(011) =$	27	$96^0\,33' \mp 3'$	—
$m:q = (110):(011) =$	58	$68^0\,32^1/_2 \mp 5^1/_2$	$68^0\,57'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach m (110).

Härte ist — 3; Strich dunkelgrau.

Unter den Mineralien finden sich zwei analog zusammengesetzte Körper — Löllingit ($FeAs_2$) und Safflorit $(Co, Fe)As_2$, die als völlig isomorph mit $FeSb_2$ zu betrachten sind:

[1] W. Isküll, *Groths Zeitschr. f. Krystallogr.* **42** (1906), 377.

	$a : b : c$	
Löllingit	0.6689 : 1 : 1.2331	(Brögger)[1]
Safflorit	0.5685 : 1 : 1.1180	(Sjögren)[2]
Eisendiantimonid	0.5490 : 1 : 1.1212	(Iskull)

Somit erweist sich die Verbindung $FeSb_2$ ihrer chemischen Zusammensetzung und den krystallographischen Formen nach als das nächste Analogon des Löllingits $FeAs_2$, der zu der rhombischen oder Markasit-Abteilung von Mineralien des Kiestypus $M^{II}R_2$ gehört, wo M = Fe, Co, Ni, R = S, As, Sb, Bi ist.

In ähnlicher Weise, wie wir den oben beschriebenen Körper Fe_3Sb_2 als Derivat des Antimonwasserstoffs SbH_3 (oder Sb_2H_6) bezeichnen, in welchem der Wasserstoff durch das zweiatomige Eisen Fe^{II} ersetzt ist, mufs das Diantimonid $Fe^{II}Sb_2$ als ein entsprechendes Substitutionsprodukt der niedrigsten Wasserstoffverbindung SbH oder Sb_2H_2 betrachtet werden. Der letztere Körper ist in freiem Zustande noch nicht erhalten worden, für Phosphor und Arsen aber sind feste Wasserstoffverbindungen von der empirischen Zusammensetzung P_2H_2 und AsH bekannt.

Die Konstitution der Körper Sb_2H_2 und Sb_2Fe läfst sich durch einfache Formeln:

$$\begin{matrix} Sb—H \\ \| \\ Sb—H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Sb \\ \| \\ Sb \end{matrix} \!\!\rangle Fe$$

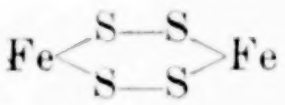
ausdrücken, die durch die Gegenwart des Komplexes $(Sb_2)^{II}$ charakterisiert sind, der aus zwei untereinander verbundenen Antimonatomen besteht. Es ist wahrscheinlich, dafs weitere Untersuchungen zur Entdeckung von „Polyantimoniden“ führen wird, welche in den Komplexen eine gröfsere Anzahl von Antimonatomen enthalten, wie z. B. $(Sb_4)R^{II}$ oder $(Sb_2)R^{I}$, die dem Typus des festen Phosphorwasserstoffs (P_2H) angehören. Vielleicht gehört hierzu die von Vogel[3] erhaltene Verbindung Sb_2Au.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Diantimonids $FeSb_2$ gibt uns neues Material zur Beurteilung der chemischen Natur auch der anderen analog zusammengesetzten Repräsentanten des Kiestypus, wie z. B. des Markasits und des Pyrits (FeS_2), ferner des Arsenkieses FeSAs. Auf Grund der oben angeführten Be-

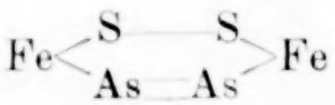
[1] Brögger, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **16** (1899), 8.
[2] Sjögren, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **26** (1896), 99.
[3] Vogel, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 154.

trachtungen müssen diese Mineralien zweiwertiges Eisen und Komplexe von miteinander verbundenen Atomen $(S_2)''$ und $(AsS)''$ enthalten. Daraus folgt, dafs Schwefelkies und Markasit Derivate des Wasserstoffbisulfids sind. Dieser Schlufs erscheint als eine Unterstützung für die von Loczka[1] für Schwefelkies abgeleitete Strukturformel, die sich auf Grund dessen leichter Oxydierbarkeit und des dabei enthaltenen schwefelsauren Salzes des Eisenoxyduls $FeSO_4$ ergeben hatte.

Dieselbe Formel, aber mit doppeltem Molekulargewicht



wurde von Groth[2] angenommen, um die Substitution des (S_2) durch (As_2), (Sb_2) und (Bi_2) beim Übergang von $2FeS_2 = Fe.S_2.S_2Fe$ zu den analogen Mineralen des Arsenkiestypus $Fe.S_2.As_2.Fe$:



zu veranschaulichen.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs wir von der Wasserstoffverbindung Sb_2H_2 ausgehend für das Diantimonid Sb_2Fe und für die andere Mineralien des Kiestypus R_2M Strukturformeln erhalten, die mit den auf einem ganz anderen Wege erhaltenen Ergebnissen im vollen Einklang stehen.

2. Antimonide des Cadmiums.

Bei der Untersuchung der Beziehungen der verschiedenen Metalle zum Cadmium als Lösungsmittel, fanden Heycock und Neville[3], dafs beim Lösen bis 0.36 Atomen Antimon in 100 Atomen Cadmium sich normale Werte für die Gefrierpunktserniedrigung (4.54—4.62) des letzteren Metalles beobachten lassen.

In unserer Mitteilung[4] in der chemischen Abteilung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 12. Mai 1905 zeigten wir, dafs beim System Cadmium-Antimon die Untersuchungen nach der thermischen Methode den Schlufs auf die Existenz zweier Antimonide (Stibide) CdSb und Cd_3Sb_2 ziehen lassen, die den Wasserstofftypen SbH_2 und SbH_3 entsprechen.

[1] Loczka, *Zeitschr. f. Krystallogr.* **23**, 501.
[2] Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien **3** (1898), 21.
[3] Heycock und Neville, *Journ. Chem. Soc.* **1892**, 901.
[4] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 580.

Diese Resultate fanden eine Bestätigung in der 1906 erschienenen Arbeit von TREITSCHKE.[1]

Bei den Cadmium-Antimonschmelzen tritt eine sehr ausgesprochen entwickelte Fähigkeit zu Verzögerungen des Krystallisationsprozesses auf, was durch eine ganze Reihe instabiler Gleichgewichte zum Ausdruck kommt.

Ähnlich wie es von S. ŻEMCZUŻNY beim System Zink-Antimon hervorgehoben wurde, ändert sich auch bei den Legierungen von Cd mit Sb die Form der Abkühlungskurven je nach den Erstarrungsbedingungen; so z. B. ist sie abhängig von der Natur der die Metalle schützenden Schicht (Carnallit, Kohlenpulver), von Impfung mit entsprechenden Krystallen, von der Durchmischung usw.

Die Erfahrung zeigte, dafs zur Erhaltung stabiler Zustände energisches Rühren und Impfung der unter einer Kohlenpulverschicht geschmolzenen Substanz mit den entsprechenden Krystallen erforderlich sind.

Wir wollen zuerst die Angaben betrachten, die die stabilen Gleichgewichte charakterisieren.

Zur Herstellung der Legierungen wurden abgewogene Mengen Cadmium und Antimon, im ganzen 50—80 g, angewandt. War die Erhitzung beim Schmelzen nicht bedeutend höher als die Schmelztemperatur des Antimons, so waren die beobachteten Abbrände gering; sogar bei viermaligem Umschmelzen überstiegen sie nicht 0.2—0.3 %. Aber auch in diesen Fällen waren die Verluste durch die oberflächliche Oxydation beider Metalle verursacht; wenigstens bei wiederholten Umschmelzen gaben die vom Registrierpyrometer gezeichneten Abkühlungskurven keine merkbare Änderungen in den Erstarrungstemperaturen an.

Bei unseren Versuchen entsprach 1 mm der Verschiebung des Lichtpunktes auf dem Galvanometer 2.0—2.2° (im Intervalle 280 bis 630°). Bei relativ niedrigen Temperaturen der Schmelzen mit einem Gehalt 0—20 Atomprozenten Se wurde zum Schutze der Metalle vor Oxydation anstatt Kohlenpulver Paraffin angewandt.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 3 wiedergegeben.

Die Kurve *A B C D E F* (Fig. 3) veranschaulicht die in Tabelle 2 zusammengestellten stabilen Zustände. Wie man sieht, besteht die Kurve aus vier einzelnen Zweigen:

---

[1] TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 218.

1. AB, der der Abscheidung des freien Antimons entspricht;
2. BCD, „ „ „ „ Antimonids CdSb „
3. DE, „ „ „ „ „ C_3dSb_2 „
4. EF, „ „ „ „ freien Cadmiums „

Der Antimonzweig ist von ziemlich beträchtlicher Ausdehnung (50.38—100 Gewichtsprozent Sb). Beim Arbeiten mit Impfung der Antimonidkrystalle CdSb erscheint als untere Grenze der eutektische Punkt B bei 445°.

Die charakteristische Krystallisation dieses eutektischen Gemisches ist auf Mikrogramm 8, Tafel II (60 Gewichtsprozent Cd, 58.38 Atomprozent Cd) ersichtlich. Beim Ätzen mit Salpetersäure treten auf dem dunklen Untergrunde des Antimonids CdSb feine, eckige Antimonabscheidungen auf, die auf der ganzen Oberfläche des Präparates zerstreut sind.

Führt man keine Impfung mit der Verbindung CdSb aus, so läfst sich die Verlängerung der Antimonkurve AB bis zum zweiten eutektischen Punkte K (52.5 Gewichtsprozenten Sb bei 402°) beobachten, der dem Schnitt mit dem labilen Zweige DLK entspricht. Das Halten bei der Temperatur des Eutektikums K tritt auf den Abkühlungskurven im ganzen Konzentrationsgebiet 52.5—100 % Sb (horizontale Linie KM_1) auf, was auf die Krystallisation des reinen Antimons und das Fehlen fester Lösungen von beträchtlicher Konzentration hinweist. Bekanntlich verhält sich Antimon ebenso zu dem Analogon des Cadmiums, dem Zink.

(S. Tabelle 2, S. 15.)

Die Schmelzpunktserniedrigung beim Lösen eines Atomes Cadmium in 100 Atomen Antimon ist für Konzentrationen 0—5 Atomprozenten Sb zu 3.36 berechnet.

Der Zweig DCB (36—60 % Sb) konnte studiert werden, wenn man Kryställchen der Verbindung CdSb impft und energisch rührt. Derselbe ist durch das Vorhandensein eines Temperaturmaximums C bei 455° charakterisiert, das annähernd dem Atomverhältnisse Cd : Sb = 1 : 1 entspricht.

Die Abkühlungskurven zeigen, dafs im Punkte C (50 Atomprozente Sb, 51.6 Gewichtsprozente Sb) die Erstarrung einer homogenen Substanz erfolgt.

Zu demselben Resultat führt auch das Studium der Mikrostruktur. Mikrogramm 9, Tafel II, gibt ein Bild des Schliffes von einer der Zusammensetzung CdSb (48.5 Gewichtsprozente Cd) nahe

Tabelle 2.

Legierungen von Antimon mit Cadmium. Stabile Zustände.

Gewichts-%		Atom-%		Temperaturen in °			Bemerkungen
Sb	Cd	Sb	Cd	Beginn d. Krystallisation	Eutektikum *E*	Eutektikum *B*	
—	100	—	100	322	—	—	
2.5	97.5	2.34	97.66	311	290	—	
4	96	3.75	96.25	304	291	—	
6	94	5.63	94.37	298	291	—	
7.5	92.5	7.05	92.95	2.96	290	—	Eutekt. Punk *E*
10	90	9.41	90.59	300	290	—	
14	86	13.21	86.79	320	289	—	
16	84	15.10	84.90	327	291	—	
18	82	17.03	82.97	336	289	—	
20	80	18.95	81.05	346	300	—	
26	74	24.73	75.27	375	304	—	
28	72	26.73	73.27	384	304	—	
30	70	28.66	71.34	387	303	—	
32	68	30.58	69.42	392	303	—	
34	66	32.55	67.45	408	304	—	
36	64	33.5	66.5	409	298	—	Umwandlungsp. *D*
38	62	36.47	63.53	420	298	—	
40	60	38.44	61.56	436	300	—	
43	57	41.40	58.60	445	302	—	
45	55	43.38	56.62	449	300	—	
48	52	46.37	53.63	452	298	—	
51	49	49.36	51.64	454	—	—	
52	48	50.36	49.64	455	—	—	Dystektikum *C*
55	45	53.38	46.62	450	—	—	
58	42	56.30	43.60	449	—	—	
59	41	57.30	42.60	448	—	—	
60	40	58.41	41.59	445	—	—	Eutektikum *B*
61	39	59.43	40.57	449	—	444	
63	37	61.46	38.54	460	—	445	
66	34	64.47	35.53	477	—	445	
68	32	69.56	33.44	487	—	—	
70	30	68.60	31.40	500	—	—	
75	25	73.75	26.25	522	—	—	
80	20	78.93	21.7	546	—	—	
85	15	84.14	15.86	568	—	—	
90	10	89.39	10.61	587	—	—	
95	5	94.67	5.33	615	—	—	
98	2	97.87	2.13	625	—	—	
100	—	100.00	—	632	—	—	

kommenden und durch vorangegangene Impfung erhaltenen Legierung. Auf dem Präparate ist nach Ätzung mit Salpetersäure ein homogenes Feld des Antimonids CdSb mit feinen dunklen Streifchen des Cadmiumeutektikums (*E*) sichtbar.

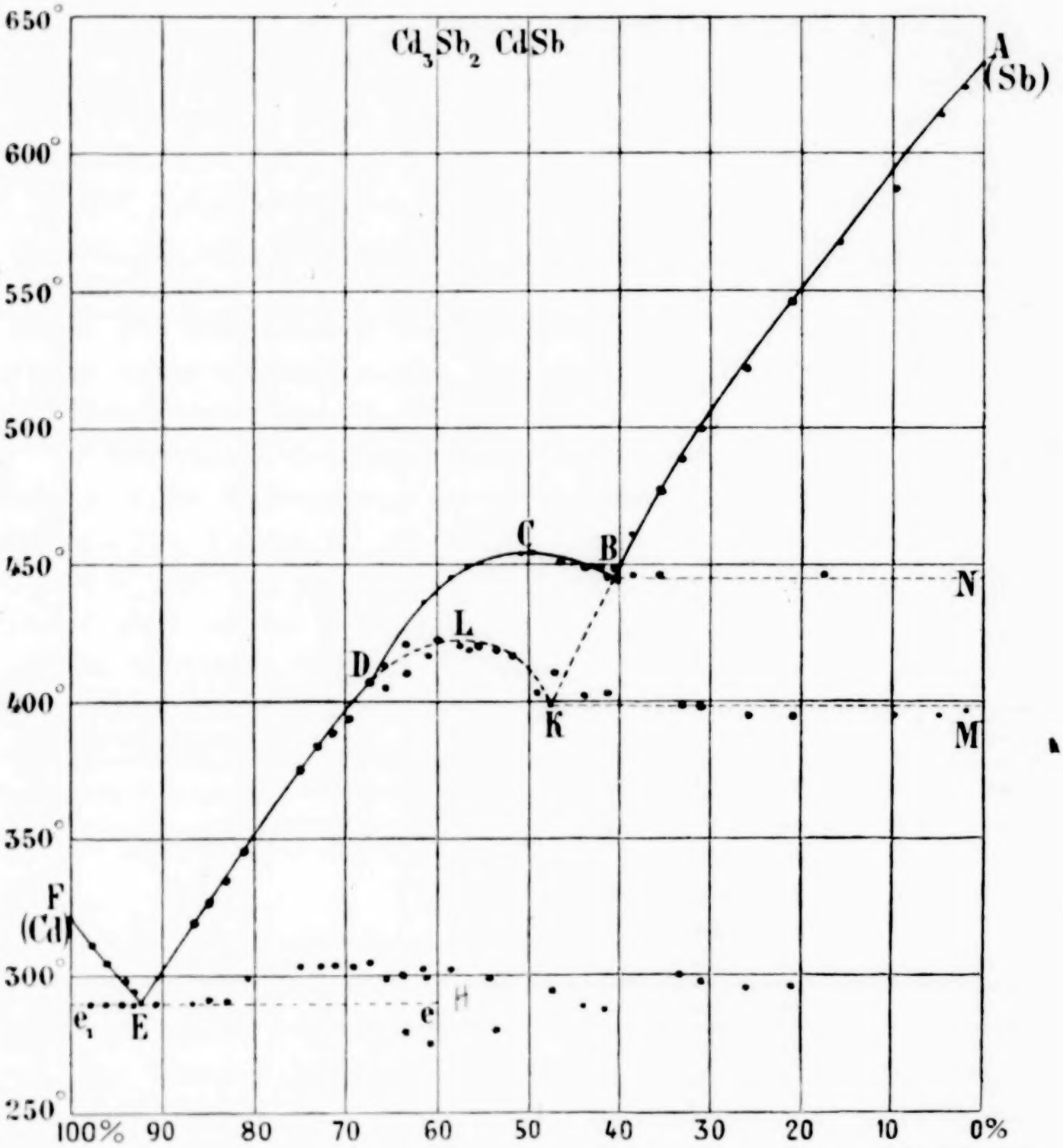


Fig. 3.

Legierungen von Antimon mit Cadmium.

Das Temperaturgefälle im Bereiche *CB* (51.6—60 Gewichtsprozente Sb) ist gering und beträgt etwa 10°; das Registrierpyrometer beschreibt hierbei Abkühlungskurven mit einem Haltepunkte, was die Annahme fester Lösung des Antimons im Antimonide CdSb in diesem Gebiete zulässig macht.

Dagegen sind auf den Abkühlungskurven der Legierungen jenseits des Maximums C sekundäre Haltepunkte bei 290° deutlich zu sehen, die dem Eutektikum EB angehören, in Fig. 3 sind sie durch die horizontale Linie EB angedeutet.

Somit krystallisiert das Antimonid CdSb aus den flüssigen Schmelzen mit einem Gehalt 51.6—36 % Sb in Form einer festen Phase von konstanter Zusammensetzung aus. Die charakteristischen Abscheidungen desselben in Form prismatischer Krystalle sind in Fig. 10, Tafel II, an einer Legierung mit 58 Gewichtsprozenten Cd sichtbar. Im Vergleich mit dem früher beschriebenen Mikrogramm 9, Tafel II (48.5 Gewichtsprozente Cd), ist die Menge der zwischenliegenden eutektischen Masse im Schliffe 10 bedeutend gröfser.

Ein ganz anderes Erstarrungsbild erhält man, wenn man die Legierungen sich ruhig abkühlen läfst, besonders unter einer Schicht von Carnallit.[1] Dabei wird ein instabiler Zweig des der Verbindung Cd_3Sb_2 angehörenden Diagrammes DLK (Fig. 3) erhalten.

Die Resultate der entsprechenden Temperaturbeobachtungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

(S. Tabelle 3, S. 18.)

Es ist hervorzuheben, dafs es sehr schwierig ist, ohne Impfen und ohne Rühren genaue Resultate zu erhalten. Einerseits beobachteten wir Unterkühlungserscheinungen, welche die Temperatur des Beginnes der Krystallisation Cd_3Sb_2 erniedrigten, andererseits zeigte das instabile System oft ohne irgendwelche sichtbaren Ursachen die Neigung, in den stabilen Gleichgewichtszustand überzugehen — nach der Seite der Ausscheidung des Antimonids CdSb — wodurch die Krystallisationstemperatur höher werden kann.

Der Zweig DLK besitzt ein Temperaturmaximum L bei 423°, das etwa dem Atomverhältnis $Cd : Sb = 3 : 2$ entspricht.

Wie schon oben erwähnt, gibt der Durchschnitt der Kurve DLK mit dem Antimonzweige ABK einen labilen eutektischen Punkt K, den man bis dicht an das reine Antimon verfolgen kann (die Horizontale KM Fig. 3).

Besonders interessant sind die Abkühlungskurven im Gebiete LK (42—52.5 Gewichtsprozente Sb). Sie zeigen beim Erstarren einen Knickpunkt, der Krystallisation fester Lösungen eigen ist; daraufhin,

[1] Carnallitmasse wird erhalten durch Entwässern und Schmelzen äquivalenter Mengen von Chlormagnesium und Chlorkalium (bei Gegenwart von Chlorammonium).

Tabelle 3.

Legierungen von Antimon mit Cadmium. Labile Zustände.

Gewichts-%		Atom-%		Temperaturen in °			Bemerkungen
Sb	Cd	Sb	Cd	Beginn d. Krystallisation	Eutekt. *E*	Umwandlung im festen Zustand	
36	64	34.50	65.50	405	300	—	
38	62	36.47	63.53	409	300	280	
40	60	38.44	61.56	416	—	275	
42	58	40.41	59.59	423	—	—	Dystekt. Punkt *L*
44	56	42.31	57.69	420	—	—	
45	55	43.38	56.62	418	—	282	
46	54	44.38	55.62	422	—	—	
48	52	46.36	53.64	420	—	—	
50	50	48.36	51.64	417	—	—	
52.5	47.5	50.87	49.13	402	402	—	Eutektikum *K*
54	46	52.37	47.63	410	398	294	
57	43	55.38	44.62	423	402	285	
60	40	58.41	41.59	447	401	286	
68	32	66.56	33.44	487	397	300	
70	30	68.60	31.40	500	399	298	
75	25	73.75	26.25	522	395	295	
80	20	78.93	21.7	546	395	298	
95	5	94.67	5.33	615	395	—	
98	2	97.87	2.13	625	396	—	

bereits im festen Zustande bei 260—290°, findet eine Reaktion mit Wärmeentwickelung statt, wobei ein Temperatursprung von 20—30° beobachtet wird. Am schärfsten sind diese Erscheinungen bei den etwa 50 Gewichtsprozente Sb enthaltenden Legierungen ausgeprägt. Die erwähnten Sprünge lassen sich auch bei antimonreichen, dem Zweige *A B K* entsprechenden Legierungen beobachten, wenn man keine Impfung vornimmt und das Rühren bei der Abkühlung vermeidet.

Zur Aufklärung der Ursachen der Wärmeentwickelung wurden die Abkühlungskurven und die Erwärmungskurven der erstarrten Schmelze nacheinander untersucht. Zu diesem Zwecke nahmen wir im Gebiete 48—60 % Sb, wo diese Erscheinungen am schärfsten sind, zwei gleich zusammengesetzte Legierungen, liefsen sie schmelzen und darauf langsam und ruhig ohne Impfen abkühlen. Nachdem

wurde eine dieser Legierungen, bevor sie die Temperatur des unteren Sprunges erreichte, wiederum erwärmt und geschmolzen.

In Fig. 4 sind die vom Registrierapparat für eine Legierung mit 57 % Sb unter obigen Bedingungen gezeichneten Abkühlungskurven *a b c* und Erwärmungskurven *c d f* dargestellt. Die Abszissen der Kurven entsprechen der Zeit, die Ordinaten — den Temperaturen des untersuchten thermischen Prozesses. Die Punkte *a* und *b* weisen

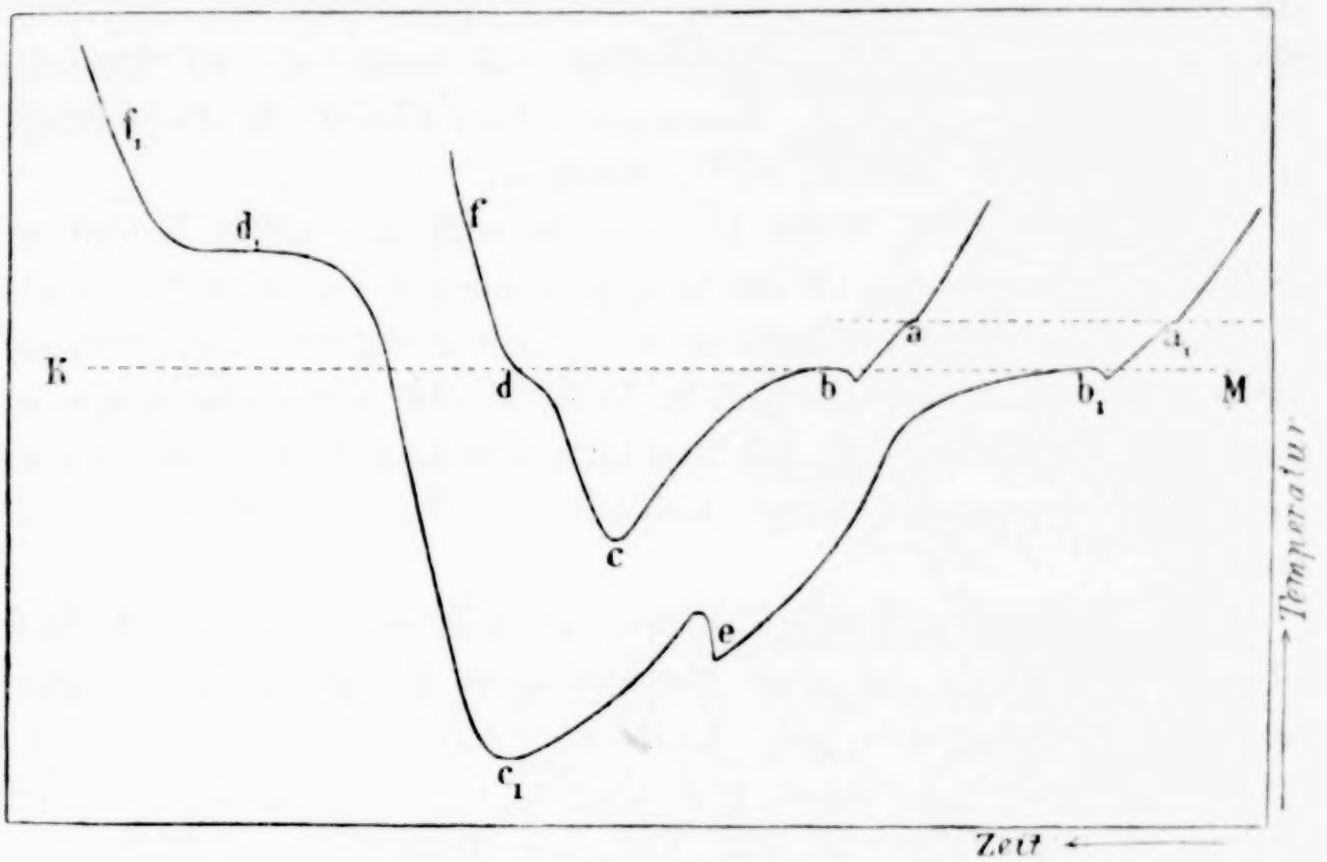


Fig. 4.

Die Abkühlungs- und Erwärmungskurven der CdSb-Legierung mit 57 Gewichtsprozent Sb.

auf die auf die aufeinanderfolgenden Krystallisationen des Antimons und des Gemisches des letzteren mit dem Antimonid Cd_3Sb_2 im eutektischen Punkte (*K* in Fig. 3) hin. Wie aus der Erwärmungskurve *c d f* ersichtlich, findet das Halten *d* bei derselben Temperatur statt, die dem Eutektikum *b* der Abkühlungskurve *a b c* eigen ist.

Die zweite ebenso aus 57 % Sb bestehende Legierung wurde unterhalb des Temperatursprunges *e* abgekühlt (Kurve $a_1 b_1 c_1$ in Fig. 4) und nachher geschmolzen (Kurve $c_1 d_1 f_1$). Das Halten *d* beim Schmelzen erfolgt hier bei einer höheren Temperatur, als die Erstarrung im eutektischen Punkte b_1. Offenbar bildet sich unter solchen Abkühlungsbedingungen ein neuer schwerer schmelzbarer Körper. Die bei der Erwärmung gefundenen Schmelztemperaturen (d_1) stimmen mit den entsprechenden Werten des stabilen dem Antimonid CdSb gehörenden Zweige *D C B* (Fig. 3) vollkommen überein.

Alle diese Erscheinungen führen zum Schlufs, dafs der Temperatursprung e der erstarrten Legierungen mit 42—100 % Sb durch die Umwandlung des in diesem Gebiete unbeständigen Antimonids Cd_3Sb_2 in die schwerer schmelzbare Verbindung CdSb nach der Gleichung:

$$Cd_3Sb_2 + Sb = 3\,CdSb$$

hervorgerufen ist.

Zur Ausführung dieser Reaktion ist mehr Antimon nötig, als die Formel Cd_3Sb_2 fordert. In der Tat lassen sich die genannten Sprünge bei Legierungen beobachten, die mehr als 40 Gewichtsprozent Antimon enthalten. Besonders scharf sind sie bei Legierungen mit einem Gehalt von ca. 50 % Antimon.

Photogramm 12, Tafel II, bezieht sich auf einen Schliff mit 48.3 Gewichtsprozenten Cd (50 Atomprozente Cd) von einer Legierung, die ohne vorangehende Impfung von CdSb erstarrte. Der Vergleich dieses Mikrogrammes mit Fig. 9, Tafel II, die einer Legierung von demselben Cadmiumgehalt (ca. 50 Atomprozente Cd) aber mit Impfung von CdSb entspricht, zeigt deutlich die Verschiedenheit in der Struktur.

Die verwickelte Krystallisation des Mikrogrammes 12, Tafel II, ist wohl eine Folge der oben beschriebenen Reaktion, die im festen Zustande stattgefunden hat. Es ist aber offenbar, dafs die Wechselwirkung zwischen Antimon und Cd_3Sb_2 nicht bis zum Ende verlaufen ist und daher ist ein Teil des metallischen Antimons im freien Zustande — in Form weifser Einschlüsse — zurückgeblieben. Bei vollendeter Reaktion müfste ein Strukturbild erhalten werden, das dem homogenen Körper CdSb entspräche, ähnlich dem der Fig. 9, Taf. II.

Im Gebiete CD haben die Abkühlungskurven zwei mehr oder minder scharf ausgesprochene Halte, deren letzterer bei etwa 200° liegt und dem Cadmiumeutektikum E zugehört.

Dasselbe Erstarrungsbild läfst sich im Gebiete DE des Diagrammes (7.5—36 % Sb) beobachten. Hier übt das Impfen irgendwelcher Substanz kleinen Einflufs auf die Krystallisationstemperatur aus. Offenbar entspricht der Zweig DE der Abscheidung eines bei den gegebenen Konzentrationen beständigen Körpers; als solcher mufs das cadmiumreichere Antimonid Cd_3Sb_2 betrachtet werden.

Der Umwandlungspunkt D, der die obere Grenze der Krystallisation dieses Körpers im stabilen Zustande bestimmt, findet sich bei 66.5 Gewichtsprozenten Cd und 409°. Er ist durch den Knick auf dem Schmelzdiagramm kenntlich, auf den Abkühlungskurven aber ist er nicht deutlich sichtbar.

Fig. 11, Tafel II, gibt ein Bild der Mikrostruktur von einer dem Zweige DE entsprechenden Legierung (75 Gewichtsprozente Cd). Nach Ätzung mit Salpetersäure treten an der Oberfläche des Präparates weifse Krystalle Cd_3Sb_2 auf, umgeben von eutektischer Masse.

Das Antimonid Cd_3Sb_2 besitzt eine grofse Krystallisationsfähigkeit Seine Abscheidungen in Form glänzender spröder Lamellen finden sich sehr oft in den Hohlräumen der Stangen mit 65—90 Gewichtsprozenten Cd. Die Untersuchung dieser Krystalle haben wir der Liebenswürdigkeit des Herrn W. Isküll zu verdanken, der uns folgendes mitgeteilt hat.

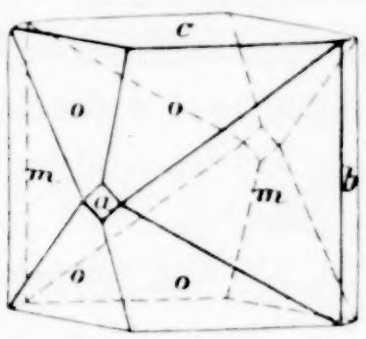


Fig. 5.

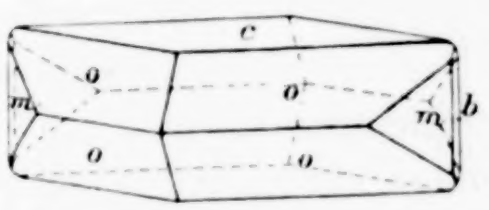


Fig. 6.

„Das Krystallsystem ist rhombisch; das Achsenverhältnis $a:b:c = 0.75909 : 1 : 0.96872$. Der Habitus ist kurzprismatisch und blättrig. Die beobachteten Formen sind: $a(100)$, $b(010)$, $c(001)$, $o(111)$, $m(120)$ und $o'(112)$. Figg. 5 und 6 veranschaulichen zwei Grenzformen der verschiedenen Entwickelung der Krystalle. Fig. 5 kommt selten in vollkommen symmetrischer Formentwickelung vor. Auf dem Bilde ist ein einzelner Krystall, gebildet in der kompakten Mikrokrystallmasse, dargestellt. Fig. 6 gehört einem Individuum an, das sich im Hohlraum einer erstarrten Legierung gebildet hatte. An den Wänden dieses Hohlraumes fanden sich einige Krystalle in Form von Lamellen mit zackigen Rändern.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

	Gemessen	Berechnet
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1) = 61^\circ 43'$	—
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11) = 85^\circ\ 1'$	—
$o : c$	$= (111) : (001) = 58^\circ\ 1'$	$58^\circ 1^3/_4'$
$a : m$	$= (111) : (1\bar{2}0) = 86^\circ 47'$	$86^\circ 45'$
$o : m$	$= (100) : (120) = 36^\circ 52'$	$36^\circ 51^3/_4'$
$o : m$	$= (100) : (120) = 56^\circ 34'$	$56^\circ 35^2/_3'$
$c : o'$	$= (001) : (112) =$ —	$39^\circ 42'$

[1] W. Isküll, „Über die krystallographischen Formen der Metallide Cd_3Sb_2 und $FeSb_2$. *Zeitschr. f. Krystallogr.* **42** (1906), 374.

Eine deutlich ausgesprochene Schichtung gelang nicht zu bestimmen. Die Härte = 3. Der Strich ist dunkelgrau."

Der letzte Zweig des Diagrammes FE (0—7.5 Atomprozent Sb), der im eutektischen Punkte E endigt, entspricht der Ausscheidung des freien Cadmiums. In Übereinstimmung mit den Angaben von Heycock und Neville ergab sich die atomare Schmelzpunktserniedrigung dieses Metalles = 4.5, was dem theoretischen, nach der van't Hoffschen Formel $\frac{0.02\,T^2}{w}$ berechneten Wert 4.6 sehr nahe kommt.

Sowohl nach dem Charakter des Schmelzdiagrammes, wie auch nach den Typen der sich bildenden Antimonide CdSb und Cd_3Sb_2 erweisen sich die Beziehungen des Cadmiums zu Antimon sehr ähnlich denen des Systems Zink-Antimon. Nur hat im letzten System das Derivat des Triwasserstofftypus $(SbH_3)Zn_3Sb_2$ die höchste Schmelztemperatur (555°) und ist beständiger, als der Körper ZnSb, der unter Zersetzung schmilzt.[1]

Dagegen ist bei den Cadmiumlegierungen die Verbindung des Diwasserstofftypus $(SbH_2)CdSb$ am schwierigsten schmelzbar; das Antimonid Cd_3Sb_2 aber läfst sich nur unter gewissen Bedingungen im labilen Gleichgewichtszustande ohne Zersetzung schmelzen.

Die Fähigkeit, labile Gleichgewichte zu bilden, kann als kennzeichnend für die Legierungen des Zinks und Cadmiums mit Antimon betrachtet werden. Dank dieser Fähigkeit ist uns die seltene Gelegenheit geboten, in erheblichen Konzentrationsgrenzen den labilen Zweig des Schmelzdiagrammes mit dem charakteristischen Temperaturmaximum zu beobachten, das der Verbindung Cd_3Sb_2 entspricht.

[1] S. Żemczużny, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 17; *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 384.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium d. allgemeinen Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen 26. Januar 1908.

Studien über Thalliumoxyde.

(IV. Teil.)

Von

Otto Rabe.

Ein neues Oxyd des Thalliums.

Es wurde schon in der ersten[1] Abhandlung „über Thalliumoxyde“ kurz erwähnt, dafs bei der Fällung alkalischer Thallosalzlösungen mit Hydroperoxyd gelegentlich vor der Bildung des braunen Thallioxyds schön gefärbte sehr unbeständige Zwischenprodukte beobachtet wurden. Im folgenden soll nun über die bisher bei der Untersuchung dieser labilen Körper erzielten Ergebnisse berichtet werden.

In einer Reihe von systematisch angestellten Vorversuchen wurden zunächst die allgemeinen Bedingungen ermittelt, unter denen diese Zwischenprodukte am besten zu erhalten sind. Ihre wesentlichen Resultate sind folgende:

1. Man setzt das Hydroperoxyd zweckmäfsig zu stark mit Kalilauge übersättigter Thallosalzlösung.

2. Das verwendete Hydroperoxyd soll einen Gehalt von 3 bis 5 % haben.

3. Temperaturerniedrigung erhöht die Beständigkeit der Zwischenprodukte.

Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so erscheint beim Zusatz des Hydroperoxyds zuerst ein feinkrystalliner seidenglänzender rotvioletter Niederschlag, der aber blitzschnell in einen schön schwarzblau schimmernden übergeht. Dieser ist zwar etwas beständiger als der rote, nimmt aber auch noch immer recht rasch die bräunliche Farbe des Endproduktes, des gewöhnlichen Thallioxyds, an.

---

[1] Otto Rabe, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 427—440.

Der rote Körper ist so labil, dafs er sogar bei -40° noch in wenigen Sekunden wieder verschwindet. Er konnte bisher trotz aller Bemühungen noch nicht in einigermafsen unzersetztem Zustand von der Fällungsflüssigkeit getrennt werden.

Wohl aber ist es gelungen, den auch noch recht unbeständigen schwarzblau schimmernden Körper zu isolieren. Um ihn in tadelloser Form zu gewinnen, fügt man unter Umschütteln soviel einer $3\,\%$igen wässerigen Lösung reinen Hydroperoxyds zu, dafs der aktive Sauerstoff gerade ausreicht, um die Hälfte des in Form von Thallosalz vorliegenden einwertigen Thalliums zu dreiwertigem zu oxydieren.

Wichtig ist auch die Konzentration des Thallosalzes in der Fällungsflüssigkeit; sie soll ungefähr $0.5-0.75\,\%$ betragen. Die Fällungsflüssigkeit mufs stark alkalisch sein und vor dem Zusatz des Hydroperoxyds auf etwa -15° abgekühlt werden.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen Bestandteile, die bei der Art seiner Darstellung überhaupt sonst noch in ihm vorhanden sein könnten.

Aus zwei gut übereinstimmenden quantitativen Thalliumbestimmungen geht hervor, dafs in diesem schwarzen Körper Thallium und Sauerstoff in dem Verhältnis von 1 : 1 stehen. Er hat also die empirische Formel $(TlO)_x$.

Wasser spaltet den schwarzen Körper, auch schon in der Kälte, glatt in unlösliches braunes wasserfreies Thallioxyd Tl_2O_3, das noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Körpers zeigt, und in wasserlösliches Thallohydroxyd. Die beiden Oxydationsstufen stehen im Verhältnis von 1 : 1.

Ein analoges Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure auf die schwarze Substanz. Hier entstehen, schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad, klare farblose Lösungen, in denen sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen. Und auch hier wieder ist das Verhältnis der beiden Oxydationsstufen des Thalliums zueinander gleich 1 : 1, wie durch quantitative Versuche festgestellt wurde.

Die Tatsache, dafs weder bei der Einwirkung von Wasser, noch bei der von verdünnten Säuren auf den schwarzen Körper Sauerstoff oder Hydroperoxyd auftritt, spricht gegen die Annahme, dafs in der schwarzen Substanz ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt.

Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der schwarzen Substanz beim längeren Liegen an der Luft. Sie färbt sich nämlich dabei allmählich bräunlich unter gleichzeitiger Gewichtszunahme. Die Belichtung ist ohne merkbaren Einflufs auf diesen Vorgang. Es wäre das Nächstliegende, diese Gewichtszunahme durch eine Wasseranziehung zu erklären. Aber diese Vermutung bestätigte sich nicht; die Wasseraufnahme spielt vielmehr nur eine unwesentliche Rolle bei diesem Prozefs.

Einen Anhaltspunkt, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte nun das schon untersuchte Verhalten der schwarzen Substanz gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, dafs die schwarze Substanz Thalliumoxydul entweder schon enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkalioxyden ähnelt, so liegt es nahe, dafs dieses in der schwarzen Substanz entweder schon vorhandene oder sich bildende Thalliumoxydul an der Luft langsam Kohlendioxyd anzieht und in Thallocarbonat übergeht und dafs auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht. Diese Annahme konnte durch qualitative und quantitative Versuche in vollem Umfange bestätigt werden. Ferner ergab sich dabei, dafs diese Kohlendioxydaufnahme des schwarzen Körpers in ihrem quantitativen Verlaufe folgender Reaktionsgleichung entspricht:

$$(TlO)_4 + CO_2 = Tl_2O_3 + Tl_2CO_3.$$

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen schwarzen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, dafs Proben des schwarzen Körpers, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Aufbewahren über Natronkalk oder Ätzkali zu den Zersetzungsversuchen verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten, als dem oben festgestellten Verhältnis von $Tl^{III}:Tl^{I} = 1:1$ entspricht. Das heifst mit anderen Worten, dafs bei dem Aufenthalt in der kohlendioxydfreien Atmosphäre eine spontane Oxydation stattgefunden hat.

In einem Versuch z. B. hatte so der prozentuale Gehalt an Thallioxyd gegenüber dem für die Formel $(TlO)_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ berechneten um 7.83 % zugenommen.

Quantitative Versuche, bei denen gewogene Mengen des neuen schwarzen Oxyds in einem Sauerstoffstrom bei Zimmertemperatur behandelt wurden, bestätigten diese Beobachtung und stellten fest,

dafs diese Sauerstoffaufnahme nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht:

$$Tl_2O_3.Tl_2O + O_2 = 2Tl_2O_3.$$

Also das gesamte in dem schwarzen Oxyd enthaltene oder gebildete Thalliumoxydul, soweit es nicht schon durch vorher stattgefundene Kohlendioxydaufnahme in Thallocarbonat übergegangen und dadurch festgelegt ist, oxydiert sich in kohlendioxydfreier Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre freiwillig und quantitativ zu Thallioxyd.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und interessant, weil nach der bisherigen Kenntnis Verbindungen des einwertigen Thalliums nur durch sehr kräftige Oxydationsmittel zu solchen des dreiwertigen oxydiert werden können.

Was nun schliefslich die Konstitution des neuen Oxyds anlangt, so führen uns die obigen Versuchsergebnisse zu folgenden Anschauungen über diesen Punkt.

Die empirische Formel des neuen Oxyds, die sich aus der quantitativen Analyse unzweideutig ergibt, ist $(TlO)_x$. Damit ist aber über die Konstitution noch nichts Bestimmtes ausgesagt, da ja diese Zusammensetzung hinsichtlich der Konstitution ganz verschiedene Deutungen zuläfst, die nunmehr an der Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden sollen.

Die Art der Bildung des neuen Oxyds, nämlich durch Oxydation stark alkalischer Thallosalzlösungen bei tiefer Temperatur, und seine Unbeständigkeit lassen zunächst vermuten, dafs vielleicht ein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt. Das ist aber nicht der Fall. Denn bei der Zersetzung durch Wasser und verdünnte Säuren entsteht weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd, und bei der Einwirkung von Salzsäure wird kein Chlor entwickelt.

Ein anderes nicht unwahrscheinliches Konstitutionsbild, das auch dem analytischen Befund entspricht, ist folgendes:

$$(TlO)_2 = Tl^{III} \lessgtr^{O}_{O} Tl^{I}.$$

Hier läge ein Thallothallit vor, also ein Salz des stark basischen einwertigen Thalliums, das ja in seiner ausgeprägt positiven Natur den Alkalimetallen ähnelt, mit dem in diesem Falle als Säure funktionierenden Thallihydroxyd. Ein solcher amphoterer Charakter des Thallihydroxyds ist ja nach der Stellung des Thalliums im

periodischen System durchaus möglich. Aber gegen diese Formel spricht entschieden die Beobachtung, dafs das schwarze Oxyd durch kaltes Wasser glatt in wasserfreies unlösliches Thallioxyd und gelöstes Oxydul zerfällt.

Am einfachsten erscheint es, das neue Oxyd als Tl = O, d. h. als Oxyd eines zweiwertigen Thalliums zu betrachten. Es wäre das auch eine Anschauung, mit der sich die auffallende Eigenschaft des neuen Oxyds, sich an der Luft spontan zu oxydieren, vielleicht vereinen liefse. Jedoch eine endgültige Annahme dieser Anschauung ist wohl noch nicht zulässig. Dazu erscheinen mir die Art, in der Wasser auf das neue Oxyd einwirkt, und ferner der Umstand, dafs sich in der ganzen bisherigen Thalliumchemie noch nie die Notwendigkeit ergeben hat, ein zweiwertiges Thallium anzunehmen, vor der Hand als zu gewichtige Gegengründe.

So wird es denn bis auf weiteres am besten sein, das neue schwarze Oxyd als $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ zu formulieren, d. h. als ein Thalliumoxydoxydul. Diese Auffassung steht im Einklang mit den Versuchsergebnissen und ist auch aus Analogiegründen sehr plausibel, weil ja das Thallium gern solche gemischte Thallithalloverbindungen bildet und weil gerade der Typus $TlX_3.TlX$ bei diesen Kombinationen zu den bevorzugten gehört.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des neuen schwarzen Oxyds.

15 g einer 10%igen wässerigen Lösung reinen Thallosulfats ($Tł_2SO_4$) werden mit 175—200 g einer reinen 20%igen Kalilauge versetzt. Die durch Asbest filtrierte klare Flüssigkeit wird dann auf etwa -15^0 abgekühlt, wobei sich reichlich Eis abscheidet. Dazu fügt man unter lebhaftem Umschütteln 3.5 g einer 3%igen reinen wässerigen Hydroperoxydlösung. Sofort erscheint hierbei ein feinkrystalliner seidenglänzender roter Niederschlag, der sich fast augenblicklich unter Beibehaltung der Struktur in das gesuchte prächtig schwarzblau schimmernde Produkt verwandelt. Da der gröfste Teil der freiwerdenden Reaktionswärme zum Schmelzen des in der Flüssigkeit befindlichen Eises verbraucht wird, so tritt keine schädlich wirkende Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit auf. Man schüttelt die Reaktionsflüssigkeit noch kurze Zeit, um möglichst vollständige Abscheidung des Niederschlages zu erreichen, und saugt dann die

immer noch ungefähr -10^0 kalte Flüssigkeit möglichst rasch durch einen Goochtiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einer Scheibe aus gehärtetem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 575) oder aus Koliertuch bedeckt ist, auf der der schwarze Niederschlag zurückbleibt. Sofort nach dem Absaugen der stark alkalischen Fällungsflüssigkeit wird dann der Niederschlag sorgfältig mit stark gekühltem wasserfreien Alkohol und Äther ausgewaschen, auf Ton abgepreſst und in ein Vakuum über Natronkalk gestellt.

Als Kühlmittel diente ein Brei aus festem Kohlendioxyd und Äther (bzw. Aceton nach dem Vorschlag von d'Arsonval), der sich in einer offenen Glasschale befand, deren Boden und Seiten durch Wollpackung isoliert waren. Ein Gemenge von 100 g Äther und 150 g Kohlendioxydschnee zeigte eine Anfangstemperatur von -80^0 und hatte nach 6 Stunden in der unbedeckten Schale immer noch -40^0. Zur Bestimmung der tiefen Temperaturen diente ein von der Firma Dr. Peters & Rost in Berlin bezogenes Toluolthermometer, das Ablesungen von $+50$ bis -100^0 gestattete.

2. Qualitative Untersuchung.

Der schwarze Körper besteht nach der qualitativen Prüfung aus Thallium und Sauerstoff. Er ist praktisch wasserfrei und enthält weder Kalium noch Schwefelsäure, die einzigen sonstigen Bestandteile, die nach der Art seiner Darstellung noch in ihm vorhanden sein könnten.

3. Thalliumbestimmung.

Die nächste Aufgabe war nun die quantitative Bestimmung des Thalliumgehaltes der neuen Substanz. Dazu wurden abgewogene Mengen des frisch dargestellten und vor der Analyse 2 Stunden im Vakuum über Natronkalk getrockneten Körpers in einem Becherglase unter Erwärmen in überschüssiger schwefliger Säure gelöst. Die entstandene klare Lösung wurde dann 1—2 Stunden lang mit der schwefligen Säure bei Wasserbadtemperatur digeriert, um sicher alles Thallium zu Thallosalz zu reduzieren. Dann wurde die überschüssige schweflige Säure durch Abdampfen entfernt und weiter das Thallium in der schon früher angegebenen Weise als Jodür bestimmt. Das Resultat war folgendes:

1. 0.2112 g Substanz lieferten 0.3174 g TlJ.
2. 0.0970 g „ „ 0.1461 g TlJ.

Macht man nun die durch das Ergebnis der qualitativen Untersuchung berechtigte Annahme, dafs die schwarze Verbindung nur aus Thallium und Sauerstoff besteht, so ergibt sich aus diesen beiden gut übereinstimmenden Thalliumbestimmungen das Atomverhältnis von Thallium zu Sauerstoff in ihr zu 1. 0.454 : 0.462; 2. 0.455 : 0.451. D. h. in dem neuen Oxyd kommt auf 1 Thallium 1 Sauerstoff. Es hat also die empirische Formel $(TlO)_x$.

Berechnet für $(TlO)_x$: 92.73 % Tl. Gefunden: 1. 92.61 %; 2. 92.78 %.

4. Einwirkung von Wasser auf das neue Oxyd.

Übergiefst man das schwarze Oxyd mit Wasser, so färbt es sich, auch schon bei Zimmertemperatur, rasch braun. In der Wärme geht diese Farbenänderung noch schneller vor sich. Es findet dabei keine Sauerstoffentwickelung statt. Ebensowenig ist in der Flüssigkeit Hydroperoxyd mit der Titansäurereaktion nachzuweisen.

Der entstandene braune Körper, der noch die krystalline Struktur und den Oberflächenglanz des schwarzen Oxyds zeigt, bleibt dann selbst bei längerem Kochen mit Wasser völlig unverändert.

Das klare farblose Filtrat von dem braunen Produkt enthält kein Thallisalz. Es reagiert alkalisch und liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad die charakteristischen gelben Krystalle von Thallohydroxyd, die sich an der Luft durch Wasserverlust und Umwandlung in Thalliumoxydul schwärzlich färben.

Es wurden nun folgende zwei Versuche ausgeführt:

1. Etwa 0.5 g des frisch dargestellten schwarzen Oxyds werden eine Stunde lang mit 200 g Wasser gekocht. Dasselbe wurde dann noch zweimal mit erneuertem Wasser wiederholt. Hierauf wurde filtriert und der unlösliche, braune, bronzeglänzende Rückstand gründlich mit heifsem Wasser gewaschen. Schliefslich wurde er unter sorgfältiger Fernhaltung der Flammengase[1] bei 110° im Luftbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach in ein Vakuum über Phosphorpentoxyd gebracht.

2. Eine andere Probe des schwarzen Oxyds blieb mit 200 g Wasser 48 Stunden lang in der Kälte (bei + 5°) stehen und wurde dann nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen mit eisgekühltem Wasser auf Ton gepreſst und bei Zimmertemperatur lufttrocken gemacht.

[1] Vergl. Otto Rabe. *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 158 ff.

In diesen beiden auf so verschiedene Art durch Wassereinwirkung aus dem schwarzen Oxyd erhaltenen braunen Produkten, die einander im Aussehen völlig gleichen, wurde nun das Thallium quantitativ bestimmt.

Dabei lieferten 0.3086 g des braunen Produktes 1. 0.4473 g TlJ
und 0.3683 g „ „ „ 2. 0.5317 g TlJ.

Ber. für Tl_2O_3: 89.47 % Tl. Gef.: 1. 89.31 %, 2. 88.97 %.

Der entstandene braune Körper ist also in beiden Fällen wasserfreies Thallioxyd.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, wieviel dreiwertiges und wieviel einwertiges Thallium bei der Einwirkung von Wasser auf das schwarze Oxyd entstehen. Dazu wurden zwei den eben beschriebenen analoge Versuche angestellt. Nur wurden jetzt natürlich genau abgewogene Mengen des frisch dargestellten schwarzen Oxyds der Zersetzung durch Wasser unterworfen. Das entstandene braune Thallioxyd wurde auf gehärteten Filtern, die vorher im Luftbad bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, mit heifsem bzw. kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat thalliumfrei ablief, und dann ebenfalls bei 110° getrocknet und gewogen. Das in den Filtraten als Thallohydroxyd in Lösung befindliche einwertige Thallium wurde als Thalliumjodür bestimmt.

0.3091 g des neuen Oxyds lieferten so bei der Zersetzung durch heifses Wasser:

0.1599 g Tl_2O_3 und 0.2331 g TlJ = 0.1493 g Tl_2O

und 0.5134 g lieferten bei der Zersetzung durch kaltes Wasser:

0.2673 g Tl_2O_3 und 0.3847 g TlJ = 0.2464 g Tl_2O.

Das neue schwarze Oxyd wird also durch Wasser, auch schon in der Kälte, glatt in wasserfreies unlösliches krystallines Thallioxyd und in wasserlösliches Thallohydroxyd gespalten. Und zwar stehen, wie die quantitative Untersuchung dieses Vorganges beweist, die beiden Oxydationsstufen des Thalliums in dem schwarzen Oxyd im Verhältnis von 1 : 1. Denn nach der Berechnung müssen bei der Zerlegung einer Verbindung $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$ in ihre Komponenten 51.82 % Tl_2O_3 und 48.18 % Tl_2O gebildet werden; und gefunden wurden in Übereinstimmung damit 51.73 bzw. 52.06 % Tl_2O_3 und 48.30 bzw. 47.99 % Tl_2O.

Aus der Art und dem Verlauf der Reaktion des neuen schwarzen Oxyds mit Wasser, sowie des weiteren aus der Tatsache, dafs dabei weder Sauerstoff noch Hydroperoxyd auftreten, geht deutlich hervor, dafs in der schwarzen Verbindung kein höheres Oxyd des Thalliums vorliegt, was ja zuerst auf Grund der Bildungsweise und Unbeständigkeit wohl vermutet werden konnte.

Ebenso läfst namentlich der Umstand, dafs schon kaltes Wasser aus dem neuen Oxyd ganz glatt Thallohydroxyd herauslöst und krystallines wasserfreies Thallioxyd zurückläfst, es nicht zu, das schwarze Oxyd als das Monoxyd eines zweiwertigen Thalliums (Tl = O) oder als ein Thallothallit (einen Fall innerer Salzbildung) $Tl_2O_2 = Tl^{III}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Tl^{I}$ anzusehen.

So ergibt sich denn aus dieser Untersuchung der Reaktion mit Wasser als wahrscheinlichste Konstitutionsformel für das neue Oxyd $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$.

5. Einwirkung von verdünnten Säuren auf das neue Oxyd.

Ein gleichlautendes Resultat ergab sich bei dem Studium der Einwirkung verdünnter Säuren. Verdünnte Schwefelsäure färbt das schwarze Oxyd sofort braun. Erwärmt man gelinde, so entsteht bald eine farblose klare Lösung, in der sich durch qualitative Reaktionen Thalli- und Thalloionen nebeneinander nachweisen lassen.

Ganz analog wirkt verdünnte Salpetersäure.

Eine Abspaltung von Sauerstoff oder Hydroperoxyd war auch hier nicht zu beobachten.

Die Reaktion mit Säuren wurde ebenfalls quantitativ verfolgt, um das Verhältnis von einwertigem zu dreiwertigem Thallium in der mineralsauren Lösung zu erfahren.

Dazu wurde eine abgewogene Menge frisch dargestellten schwarzen Oxyds mit 10 %iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vorsichtig mit reinem krystallisierten Natriumcarbonat neutralisiert und erst dann bei Zimmertemperatur mit überschüssiger 10 %iger wässeriger Ammoniaklösung versetzt.

(Es ist nämlich nicht angängig, wie schon R. J. Meyer[1] gezeigt hat, bei der quantitativen Bestimmung von Thallisalz in mineralsaurer Lösung direkt mit Ammoniak das Thallioxydhydrat zu fällen, weil unter diesen Umständen, nämlich in saurer Lösung, analog wie

[1] R. J. Meyer, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 364.

beim Magnesium infolge gebildeten Ammoniumsalzes nur unvollständige Fällung des Thallioxydhydrates stattfindet.) Dabei fällt schleimiges braunes Thallioxydhydrat aus, das nun mit der Fällungsflüssigkeit zusammen eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wird, wobei sich der Niederschlag infolge Wasserverlustes dunkler färbt und eine mehr körnige zum Filtrieren geeignetere Form annimmt.

Nach vollständigem Erkalten und klarem Absitzen des Niederschlages wurde durch ein im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes gehärtetes Filter filtriert, mit Wasser von Zimmertemperatur ausgewaschen, und dann im Luftbad bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde nach dem Wegdampfen des Ammoniaks das einwertige Thallium als Jodür bestimmt. In ganz analoger Weise wurden auch die quantitativen Versuche mit Salpetersäure ausgeführt.

Die Ergebnisse sind folgende:

Bei der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure gaben:

1. 0.5986 g des neuen Oxyds 0.3124 g Tl_2O_3 und 0.4495 g TlJ.
2. 0.3940 g „ „ „ 0.2053 g Tl_2O_3 „ 0.2969 g TlJ.

Bei der Zersetzunz durch verdünnte Salpetersäure gaben:

3. 0.4773 g des neuen Oxyds 0.2492 g Tl_2O_3 und 0.3576 g TlJ

Für die Zersetzung einer Verbindung

$Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ berechnet:		Gefunden:	
51.82 % Tl_2O_3	1. 52.19	2. 52.10	3. 52.21
48.18 % Tl_2O	1. 48.09	2. 48.27	3. 47.98.

Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Formel eines Thalliumoxydoxyduls $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ für das neue Oxyd.

Salzsäure verwandelt das schwarze Oxyd in eine gelbe Substanz, wahrscheinlich ein Thalliumchloridchlorür. Eine Chlorentwickelung, die erwartet werden müfste, wenn das neue Oxyd einer höheren Oxydationsstufe des Thalliums angehörte, trat nicht auf dabei.

6. Verhalten des neuen Oxyds beim Liegen an der Luft.

Läfst man das frisch dargestellte schwarze Oxyd einige Stunden lang an der Luft liegen, so färbt es sich allmählich bräunlich. Gleichzeitig tritt eine Gewichtszunahme auf. Die Belichtung beeinflufst diesen Vorgang nicht merklich, der durch nachfolgende Versuche vollständig aufgeklärt wurde.

1. 1.3428 g des neuen schwarzen Oxyds blieben im Dunkeln in einer offenen Platinschale vor Staub geschützt an der Luft stehen.

Sie wurden wiederholt frisch zerrieben und umgerührt, um eventuell noch unverändert gebliebene Teile mit der Luft in Berührung zu bringen.

2. In einem anderen Versuche wurden 1.2364 g des schwarzen Oxyds ebenso behandelt, aber in einer Glasschale am Licht.

Nach 48stündigem Aufenthalt an der Luft veränderten sich in beiden Fällen Gewicht und Aussehen nicht mehr. Die dann erreichte Gewichtszunahme betrug im ersten Falle 0.0635 g = 4.73 % und im zweiten 0.0569 = 4.60 %. Das Nächstliegende wäre nun entschieden, diese Gewichtszunahme an der Luft durch eine Wasseranziehung zu erklären und sich damit zu beruhigen. Ich hielt es aber doch für richtiger, zu prüfen, ob diese Annahme richtig ist. Zu dem Ende wurden die an der Luft gewichtskonstant gewordenen Proben unter vermindertem Druck über frischem Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Behandlung ging nun allerdings das Gewicht wieder zurück, aber nur um einen Bruchteil der an der Luft eingetretenen Gewichtszunahme.

Nämlich die Probe 1. nahm ab um 0.0059 g = 0.41 % und die Probe 2. um 0.0034 g = 0.27 %. Unter der zulässigen Annahme, dafs das an der Luft aufgenommene Wasser über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck wieder vollständig entfernt wird, ergibt sich daraus, dafs die Wasseranziehung bei der sich durch Gewichtszunahme und Farbenwechsel verratenden Änderung, welche das schwarze Oxyd beim Liegen an der Luft erleidet, nur eine unwesentliche Rolle spielt. Es bleibt noch eine Gewichtszunahme zu erklären, die in Versuch 1. 0.0576 g = 4.29 % und in Versuch 2. 0.0535 g = 4.33 % beträgt.

Einen Anhaltspunkt zur Beantwortung der Frage, auf welchen Ursachen denn wohl diese Gewichtszunahme beruhen könne, lieferte das unter 4. studierte Verhalten des neuen Oxyds gegen Wasser. Dabei hatte sich ja ergeben, dafs das neue Oxyd Thalliumoxydul enthält oder doch sehr leicht bildet. Da nun bekanntlich das Thalliumoxydul in seinen stark basischen Eigenschaften den Alkalioxyden ähnelt, so liegt die Vermutung nahe, dafs es beim Liegen des schwarzen Oxyds an der Luft Kohlendioxyd anzieht und in Thallocarbonat übergeht, und dafs auf dieser Carbonatbildung die Gewichtszunahme beruht.

Eine qualitative Untersuchung bestätigte diese Annahme. Der aus dem schwarzen Oxyd an der Luft entstandene bräunliche Körper entwickelt nämlich beim Übergiefsen mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd, das durch Trübung von Kalkwasser identifiziert wurde;

ferner hinterläfst der wässerige Auszug desselben Körpers bei dem Eindunsten farblose Krystalle in Gestalt feiner Nadeln, die in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind, mit verdünnten Säuren Kohlendioxyd abgeben, und sich so als Thallocarbonat zu erkennen geben.

Nimmt man nun auf Grund der Ergebnisse dieser qualitativen Versuche an, dafs die Gewichtszunahme, welche das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, auf einer Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft und Bildung von Thallocarbonat beruht, so mufs die dabei aus dem schwarzen Oxyd entstandene bräunliche Substanz die Zusammensetzung $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$ besitzen, wenn die durch die bisherigen Versuche für das neue Oxyd wahrscheinlich gemachte Formel eines Thalliumoxydoxyduls $Tl_4O_4 = Tl_2O_3 . Tl_2O$ richtig ist. Die endgültige Entscheidung der Frage nach der Zusammensetzung der bräunlich gefärbten Substanz ist also in zweifacher Beziehung erwünscht. Sie mufste durch eine quantitative Kohlendioxydbestimmung erbracht werden.

Diese Bestimmung wurde nun an zwei abgewogenen Proben der bräunlichen Substanz, die vorher über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, in der Art vorgenommen, dafs sie in einem Jenenser Kölbchen mit überschüssiger 30 %iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt wurden und das dabei entwickelte Kohlendioxydgas mit Hilfe eines reinen Luftstromes durch Trockenmittel hindurch in einen Kohlendioxydabsorptionsapparat getrieben und gewogen wurde. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens und der dabei verwendeten Apparatur sei auf die von Jannasch[1] angegebene Methode verwiesen, die sich durchaus bewährte. Die Resultate waren folgende:

1. 0.4974 g Substanz gaben 0.0230 g CO_2.
2. 0.4714 g „ „ 0.0217 g CO_2.

Berechneter CO_2-Gehalt für $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$: 4,76 %.

Gefunden: 1. 4.62 %. 2. 4.60 %.

Dadurch werden also die beiden obigen Annahmen aufs beste bestätigt.

Nachdem so festgestellt ist, dafs die Gewichtszunahme, die das schwarze Oxyd bei dem Liegen an der Luft erleidet, durch Kohlendioxydaufnahme bewirkt wird und dafs dabei als Endprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $Tl_2CO_3.Tl_2O_3$ entsteht, bedarf

[1] P. Jannasch, Leitfaden d. Gewichtsanalyse (1897), S. 22.

noch ein scheinbarer Widerspruch gegen diesen Befund der Aufklärung. Nehmen wir nämlich, was ja durch alle bisherigen Ergebnisse gerechtfertigt wird, als Formel des neuen Oxyds $Tl_4O_4 = Tl_2O_3.Tl_2O$ an, so mufs dieses bei dem quantitativen Übergang in $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$ nach der Berechnung eine Gewichtszunahme von 5.00 % erleiden.

Tatsächlich beobachtet wurden aber nur 4.29 % und 4.33 %, also immer weniger als die Theorie verlangt. Die Vermutung liegt nun nahe, dafs die Ursache dieser Differenz darin zu suchen ist, dafs das zu den Gewichtszunahmeversuchen benutzte schwarze Oxyd ja auch schon vorher, bei der Darstellung und bei den Wägungen, einige Zeit mit der Luft in Berührung gewesen ist und dabei vielleicht schon etwas Kohlendioxyd aufgenommen hat.

Folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in einer Probe frisch dargestellten schwarzen Oxyds, wie es für die Gewichtszunahmeversuche an der Luft verwendet worden war, erweist die Richtigkeit dieser Vermutung:

0.3832 g des schwarzen Oxyds gaben nämlich 0.0019 g CO_2 = 0.49 %.

Denn addiert man diese schon vor dem Versuch in dem schwarzen Oxyd enthaltene Menge Kohlendioxyd zu derjenigen, die dann beim Liegen an der Luft noch aufgenommen wurde, so ist jetzt die Übereinstimmung zwischen dem von der Theorie verlangten und dem gefundenen Wert vollkommen befriedigend.

Kohlendioxydaufnahme, berechnet für die Reaktion $[Tl_2O_3.Tl_2O] + CO_2 = Tl_2O_3 + Tl_2CO_3$: 5.00 %.

Gefunden: 1. 4.78 %; 2. 4.82 %.

Dafs die Zusammensetzung der bräunlichgefärbten Substanz, die beim Liegen des neuen schwarzen Oxyds an der Luft entsteht, wirklich $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$ ist, wie aus den Kohlendioxydbestimmungen geschlossen wurde, wird durch folgenden quantitativen Zersetzungsversuch mit Wasser erneut bestätigt.

Diese Zersetzung durch Wasser wurde im allgemeinen analog durchgeführt, wie unter 4. beschrieben ist; nur wurde hier das Filtrat von Thallioxyd nicht auf Thalliumjodür verarbeitet, sondern in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und danach bis zur Gewichtskonstanz bei 110° im Luftbad getrocknet und als Tl_2CO_3 gewogen. Das Resultat war folgendes:

0.3886 g der bräunlichen Substanz lieferten bei der Zersetzung durch Wasser 0.1941 g Tl_2O_3 und 0.1959 g Tl_2CO_3.

Berechnet für $Tl_2O_3.Tl_2CO_3$: 49.36% Tl_2O_3 und 50.64% Tl_2CO_3.
Gefunden: 49.95% Tl_2O_3 und 50.41% Tl_2CO_3.

7. Einwirkung von Sauerstoff auf das neue Oxyd.

Bei den Versuchen über die quantitative Zersetzung des neuen Oxyds durch Wasser und verdünnte Säuren wurde beobachtet, dafs Proben des schwarzen Oxyds, die nicht sofort nach der Darstellung, sondern erst nach längerem Stehen über Ätzkali verwendet wurden, mehr Thallioxyd lieferten als dem sonst festgestellten Verhältnis von $Tl^{III}:Tl^{I} = 1:1$ in dem schwarzen Oxyd entspricht.

Z. B. 0.3940 g eines frisch dargestellten schwarzen Oxyds gaben, wie Versuch 2. im Abschnitt 5 zeigt, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 52.10% Tl_2O_3 und 48.27% Tl_2O. Andere 0.4218 g desselben schwarzen Oxyds blieben nun drei Wochen lang über Ätzkali in einem Exsiccator stehen. Ihr Gewicht nahm dabei zu um 0.0024 g. Dieses schwarze Oxyd enthielt nun, wie eine analog durchgeführte Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zeigte, 0.2516 g = 59.65% Tl_2O_3. Der prozentuale Gehalt an Thallioxyd hat also bei dem Stehen über Ätzkali gegenüber dem für die Formel $Tl_2O_3.Tl_2O$ berechneten von 51.82% um 7.83% zugenommen.

Die einfachste Erklärung dafür ist die, dafs das schwarze Oxyd in der kohlendioxydfreien Atmosphäre über Ätzkali Sauerstoff aufgenommen hat. Und die beobachteten Zahlen stimmen mit dieser Auffassung vorzüglich überein. Denn das schwarze Oxyd hatte, wie gesagt, bei dem Stehen über Ätzkali merkwürdigerweise 0.0024 g an Gewicht zugenommen. Nimmt man nun an, dafs diese Gewichtszunahme von aufgenommenem Sauerstoff herrührt, so mufste der Gehalt an Thallioxyd durch eine solche Addition von 0.0024 g Sauerstoff der Berechnung nach um 8.10% wachsen. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine Zunahme des Thallioxydgehalts um 7.83%.

Zur Sicherstellung dieser überraschenden und interessanten Beobachtung wurde folgender quantitative Versuch angestellt:

1.2440 g und 1.1651 g frisch dargestellten schwarzen Oxyds wurden in zwei geräumigen Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Die Schiffchen kamen dann in ein Glasrohr, durch das ein Strom von Sauerstoff geleitet wurde, der aus Kaliumchlorat und Eisenoxyd gewonnen und mit Kalilauge gewaschen war. Schon nach wenigen Stunden war eine deutliche Bräunung des Oxyds sichtbar, die mit Gewichtszunahme verbunden war. Nach 48stün-

digem Aufenthalt im Sauerstoffstrom blieben Gewicht und Aussehen unverändert. Das eine der Schiffchen blieb nun vor Staub geschützt längere Zeit (24 Stunden) an der Luft stehen. Aber sein Gewicht änderte sich nicht dabei. Das schwarze Oxyd verliert also durch die Einwirkung von Sauerstoff seine Fähigkeit, Kohlendioxyd auszuziehen. Oder mit anderen Worten, es enthält kein Thalliumoxydul mehr, auf dessen Anwesenheit ja die Eigenschaft des schwarzen Oxyds, Kohlendioxyd aufzunehmen, beruht. Das Thalliumoxydul ist eben durch den Sauerstoff in Thalliumoxyd verwandelt worden.

Die Gewichtszunahme im Sauerstoffstrom betrug:

Für das Schiffchen I mit 1.2440 g Oxyd 0.0336 g = 2.68 %
und für das „ II „ 1.1651 g „ 0.0315 g = 2.70 %.

Von diesen Gewichtszunahmen waren 0.0033 g = 0.26 % bei I und 0.0024 g = 0.20 % bei II durch Wasseranziehung verursacht, da um soviel die Gewichte der beiden Schiffchen beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd wieder zurückgingen. Es verbleibt also eine auf Sauerstoffanlagerung beruhende Gewichtsvermehrung von 0.0303 g = 2.42 % in I und 0.0291 g = 2.49 % in II.

Theoretisch müfste [$Tl_2O_3.Tl_2O$], wenn sein gesamtes Thalliumoxydul durch Sauerstoffaufnahme zu Thalliumoxyd oxydiert wird, eine Gewichtszunahme von 3.64 % erfahren. Im Versuche beobachtet wurde aber nur eine solche von 2.42 bzw. 2.49 %. Dieser Widerspruch erklärt sich dadurch, dafs das schwarze Oxyd, wie wir unter 6. gesehen haben, bei der Darstellung und bei den Wägungen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, Kohlendioxyd anzieht, wodurch ein Teil des Thalliumoxyduls in Form von Thallocarbonat festgelegt wird, so dafs es nicht mehr mit Sauerstoff reagieren kann. Dafs diese Erklärung der beobachteten Abweichung richtig ist, wurde durch folgende direkte Kohlendioxydbestimmung in dem mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd erwiesen:

0.4176 g des mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyds lieferten nämlich dabei 0.0061 g CO_2. Dem entsprechen 0.0649 g = 15.54 % Tl_2CO_3. Folglich enthält das Sauerstoffeinwirkungsprodukt 0.4176 g − 0.0649 g = 0.3527 g = 84.46 % Tl_2O_3. Da nun im unveränderten frischen schwarzen Oxyd nach den früheren übereinstimmenden Messungen nur 51.82 % Tl_2O_3 enthalten sind, so hat sich also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thallioxyd um 32.64 % vermehrt.

Ist das richtig, so verlangt die Berechnung eine prozentuale Sauerstoffaufnahme von 2.29 %. Und gefunden wurde in Übereinstimmung damit eine solche von 2.42 % bzw. 2.49 %.

Schliefslich wurden noch 0.2854 g des im Sauerstoffstrom aus dem schwarzen Oxyd entstandenen Produktes einer quantitativen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure unterworfen, deren Ergebnis gleichfalls die eben angeführten Resultate bestätigte. Denn hierbei wurden in dem alles Thallosalz enthaltenden Filtrat von dem gefällten Thallioxydhydrat 0.0631 g TlJ gefunden. Diesen entsprechen 0.0404 g Tl_2O = 14.15 % Tl_2O. Da nun im frischen unveränderten schwarzen Oxyd 48.18 % Tl_2O enthalten sind, so hat also im Sauerstoffstrom der Gehalt an Thalliumoxydul um 34.03 % abgenommen. Das heifst diese Menge Thalliumoxydul ist dabei zu Thalliumoxyd oxydiert worden. Dafür ist der Berechnung zufolge eine prozentuale Sauerstoffanlagerung von 2.57 % erforderlich, die mit der tatsächlich beobachteten von 2.42 % bzw. 2.49 % in Einklang steht.

Auch die oben aufgestellte und durch eine direkte Kohlendioxydbestimmung gestützte Behauptung, dafs das in einem erschöpfend mit Sauerstoff behandelten schwarzen Oxyd noch enthaltene einwertige Thallium in Form von Thallocarbonat festgelegt ist, wird durch diese quantitative Zersetzung mit Schwefelsäure erneut bestätigt. Denn danach entsprechen den 0.0631 g gefundenen Thalliumjodürs 0.0446 g = 15.63 % Thallocarbonat, womit die oben auf ganz anderem Wege, nämlich durch direkte Kohlendioxydmessung, erhaltene Zahl von 15.54 % vorzüglich übereinstimmt.

Damit dürfte endgültig erwiesen sein, dafs das gesamte in dem neuen Thallithallooxyd enthaltene Thalliumoxydul durch Einwirkung von Sauerstoff in Thallioxyd übergeht.

Ebenso wie reiner Sauerstoff wirkt, wie schon oben erwähnt, auch der durch Stickstoff verdünnte Sauerstoff kohlendioxydfreier Luft.

Schliefslich sei noch bemerkt, dafs sowohl Sauerstoff wie auch Kohlendioxyd nach scharfer Trocknung nur sehr langsam und unvollkommen mit dem neuen Oxyd reagieren.

Die beste Art, das Thalliumoxydoxydul möglichst unzersetzt längere Zeit zu erhalten, besteht darin, es im Vakuum über Natronkalk aufzubewahren. So behandelt nahmen 2 g des neuen Oxyds in 7 Tagen nur um 0.001 g = 0.05 % an Gewicht zu.

München, Chem. Laboratorium des Mineralog. Instituts, Februar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1908.

Die Reduktion der Vanadinsäure durch Zink und Magnesium.

Von

F. A. Gooch und Graham Edgar.[1]

Eine neuerdings von B. Glasmann[2] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von Vanadinsäure und Molybdänsäure nebeneinander beruht auf der Verschiedenheit der Einwirkung von Zink und Magnesium auf die erstere, und auf der gleichartigen Einwirkung dieser Metalle auf die letztere Säure in Gegenwart von Salzsäure. Die Methode besteht im wesentlichen darin, dafs man den einen von zwei aliquoten Teilen der Vanadat-Molybdatlösung 1 oder $1^1/_2$ Stunden in einem mit Bunsenventil geschlossenen Kolben mit Zink und Salzsäure unter schwachem Erwärmen reduziert, und den anderen mit Magnesium und Chlorwasserstoffsäure behandelt; sodann die Kolben öffnet, den Inhalt derselben in eine Porzellanschale von 500 ccm gieſst, welche eine Lösung von 10 g Mangansulfat in 300 ccm luftfreiem heifsem Wasser enthält und unter tüchtigem Rühren mit Permanganat titriert. Die zur Titration der Flüssigkeit aus dem ersten Kolben verwendete Permanganatmenge dient nach der Voraussetzung dazu, das Molybdän aus Mo_2O_3 in MoO_3 und das Vanadin aus V_2O_2 in V_2O_5 überzuführen. Die für die Titration der Flüssigkeit aus dem zweiten Kolben verbrauchte Permanganatmenge zeigt nach der Annahme des Verfassers die Überführung von Mo_2O_3 in MoO_3 und von V_2O_3 in V_2O_5 an. Die Differenzen zwischen den Permanganatmengen bei den beiden Titrationen sollen der Oxydation von $V_2O_2 : V_2O_3$ entsprechen, und so die Menge des ursprünglich in der Lösung vorhandenen V_2O_5 berechnen lassen. Wenn man diese Menge V_2O_5 bestimmt hat, so ist die ursprünglich in der Lösung vorhandene Menge MoO_3 leicht aus der in einer der beiden Titrationen verbrauchten Permanganatmenge zu berechnen.

[1] Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 600.

Es ist klar, dafs der Wert der Methode hauptsächlich von dem Grade der Sicherheit abhängt, womit Vanadinsäure durch Magnesium zu V_2O_3 reduziert werden kann, und in der Form V_2O_2 verbleibt, wenn die mit Zink behandelte Lösung der Luft ausgesetzt wird.

Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Magnesium in Gegenwart von Salzsäure führt GLASMANN die Daten und Resultate von drei Versuchen an.[1] Von diesen sind zwei in ziemlicher Übereinstimmung mit der Hypothese, das Ergebnis des dritten Versuches ist jedoch leider mit einem Fehler von 10% behaftet, der entweder als Druck- oder als Rechenfehler zu betrachten ist. Es ist gleichfalls von Interesse festzustellen, dafs auch bei ROSCOES Untersuchung[2] über das Verhalten der Vanadinsäure in Gegenwart von Magnesium und Schwefelsäure, auf die GLASMANN sich bezieht, die Änderung im Grade der Reduktion beträchtlich ist und sich auf mehr als 2% beläuft.

Bei der Behandlung von Vanadinsäure mit Zink erhielt ROSCOE, wie seine Versuche zeigen, eine Reduktion bis etwa zu V_2O_2, aber auch hier traten Schwankungen bis zu 3% auf; aufserdem ist wohl bekannt, dafs die Oxydation von derartig reduzierten Lösungen sehr schnell erfolgt, und schliefslich zu der Oxydationsstufe V_2O_4 führt.[3] Ob die Reduktionen regelmäfsig gestaltet werden können, und ob die Einwirkung der Luft so zu vermindern ist, dafs sie die analytischen Resultate nach GLASMANNS Methode nicht schädigt, sind Fragen der experimentellen Untersuchung. Nach GLASMANNS Ergebnissen bei diesen Versuchen scheint die Störung merklich zu sein, aber auch hier sind die berechneten Ergebnisse nicht in vollständiger Übereinstimmung mit den gedruckten Daten.[4]

Es schien deswegen wünschenswert zu sein, die Genauigkeit, mit der man unter den Bedingungen der Analyse die Reduktion der Vanadinsäure durch Magnesium und Zink ausführen kann, näher zu prüfen.

Reduktion durch Magnesium.

Teile einer Natriumvanadatlösung, deren Gehalt nach dem sehr genauen Verfahren von HOLVERSCHEIT[5] festgestellt war, wurden in

[1] Titrationstabelle II, l. c.

[2] *Ann. Chem.*, Suppl. **6** (1868), 77.

[3] ROSCOE, l. c.; GOOCH und GILBERT, *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* **15**, 390.

[4] Titrationstabelle I, l. c.

[5] Inauguraldissertation, Berlin 1890.

Gegenwart von Chlorwasserstoffsäuren oder Schwefelsäuren mit Magnesium reduziert.

Bei allen Versuchen der Tabelle 1 A führten wir die Reduktion durch Magnesium in einem mit Trichter verschlossenen Kolben aus, wobei die Salzsäure nach und nach hinzugefügt wurde, um die Reaktion zu mäfsigen. Nach vollständigem Verbrauch des Magnesiums wurde der Inhalt des Kolbens zu 800 ccm ausgekochtem Wasser, die 1 g Mangansulfat und 2 ccm Schwefelsäure enthielten, gegeben, und die Titration mit annähernd $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung ausgeführt. Die Bedingungen dieses Versuches waren in bezug auf Reagentien und Zeit der Einwirkung im wesentlichen dieselben wie bei GLASMANNS Verfahren.

Bei den in Tabelle 1 unter B zusammengestellten Versuchen wurde die Arbeitsweise so geändert, dafs eine langsame und längere Reaktion stattfand, wobei beabsichtigt war, eine bessere Berührung der Vanadinlösung mit dem vom entwickelten Wasserstoff eingehüllten Magnesium herbeizuführen. Die Reduktion erfolgte in einem verschlossenen Kolben, der mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung stand, so dafs während der Reduktion eine Wasserstoffatmosphäre vorhanden war; aufserdem war ein Scheidetrichter angebracht, durch den von Zeit zu Zeit, wie es sich bei der lange dauernden Reaktion erforderlich erwies, kleine Mengen Schwefelsäure zugelassen werden konnten, so dafs die Wasserstoffentwickelung niemals so stark war, dafs das Magnesium auf der Flüssigkeit schwamm.

Die Versuche aus Tabelle 1 unter C wurden ausgeführt, um den Einflufs von Magnesium in Form eines schweren Amalgams zu prüfen. Ungefähr 2 g Magnesium wurden unter Erhitzung in einem Überschufs von Quecksilber gelöst und das so erhaltene flüssige Amalgam als Reduktionsmittel für die Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung benutzt. Nach Beendigung der Einwirkung, die ohne Erwärmung verlief, und nach 10 Minuten vollendet war, wurde die deutlich violette Lösung abgegossen, von dem Quecksilber unter sorgfältigem Auswaschen abfiltriert und mit Kaliumpermanganat titriert. Besondere Blindversuche hatten gezeigt, dafs für die angewendete Amalgammenge etwas Quecksilber in Lösung geht, und zwar so viel, dafs dadurch 0.7 ccm Permanganat verbraucht werden. Deswegen wurde diese Menge von dem Gesamtverbrauch bei jedem Versuch abgezogen, bevor man den Reduktionsgrad der Vanadinsäure berechnete.

Tabelle 1.

Dauer der Reaktion	Magnesium-metall in g	$KMnO_4$ $^1/_{10}$ n. × 1.052 in ccm	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ in g	V_2O_5, ber. aus der Oxydation von V_2O_2 in g	Fehler, bezogen auf V_2O_5 in g	V_2O_5 reduziert zu	
						V_2O_3 in g	V_2O_2 in g
			A				
			Reduziert mit Magnesium und Chlorwasserstoffsäure.				
1 h	4.0	26.05	0.1144	0.1249	+0.0105	0.0934	0.0210
1 h	4.0	26.2	0.1144	0.1257	+0.0113	0.0918	0.0226
1 1/2 h	4.0	27.1	0.1144	0.1300	+0.0156	0.0834	0.0312
1 1/2 h	4.0	28.3	0.1144	0.1357	+0.0213	0.0718	0.0426
			B				
			Reduziert durch Magnesium und Schwefelsäure.				
8 h	4.0	24.1	0.1144	0.1156	+0.0012	0.1120	0.0024
8 h	4.0	23.8	0.1144	0.1142	−0.0002	—	—
8 h	4.0	25.2	0.1144	0.1208	+0.0064	0.1015	0.0129
8 h	4.0	25.4	0.1144	0.1218	+0.0074	0.0996	0.0148
16 h	8.0	26.5	0.1144	0.1271	+0.0127	0.0890	0.0254
16 h	8.0	26.1	0.1144	0.1252	+0.0108	0.0928	0.0216
20 h	12.0	26.8	0.1144	0.1285	+0.0141	0.0861	0.0283
			C				
			Reduziert durch Magnesium-Amalgam und Schwefelsäure.				
				Ber. aus V_2O_2			
10′	2.0	32.1	0.1144	0.1027	−0.0117	0.0353	0.0791
10′	2.0	33.4	0.1144	0.1068	−0.0076	0.0228	0.0916
10′	2.0	34.1	0.1144	0.1090	−0.0054	0.0161	0.0983
10′	2.0	32.4	0.1144	0.1034	−0.0110	0.0329	0.0815
10′	2.0	33.1	0.1144	0.1054	−0.0090	0.0269	0.0875
10′	2.0	33.6	0.1144	0.1075	−0.0069	0.0208	0.0936

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs der Grad, bis zu dem Vanadinsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure reduziert werden kann, Schwankungen unterliegt, die von schwer kontrollierbaren Verhältnissen abhängen. Mit Magnesiumamalgam geht die Reduktion glatt von statten und kommt mehr oder weniger bis zu der Stufe V_2O_2.

Offenbar kann unter den von uns angewendeten Bedingungen die Reduktion durch Magnesium nicht als guter analytischer Prozefs Anwendung finden.

Reduktion durch Zink.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Reduktion von Vanadinsäure durch Zink zusammengestellt. Die Einzelheiten der Ver-

suche über die Reduktion mit Zink und Salzsäure sind unter A, die Versuche mit Zink- und Schwefelsäure unter B, und die Daten der Versuche mit dem Jonesreduktor[1] unter C zusammengestellt. Der Reduktor bestand aus einer Säule von amalgamiertem Zink von 40 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Bei allen Versuchen erfolgte die Titration direkt in Luft mit einer annähernd $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganatlösung. Die Menge V_2O_5 ist berechnet unter der Annahme, dafs die Reduktion bis zu V_2O_2 fortschreitet.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	$KMnO_4$ in ccm	V_2O_5, angew. als $NaNO_3$ in g	V_2O_5, berechnet aus der Oxydation von V_2O_2 in g	Fehler, bezog. auf V_2O_5 in g
		A		
	Reduziert im Kolben mit Zink und Salzsäure.			
	$^1/_{10}$ n. × 1.095			
1	35.0	0.1235	0.1166	−0.0069
2	35.85	0.1235	0.1194	−0.0041
3	34.9	0.1235	0.1163	−0.0072
		B		
	Reduziert im Kolben mit Zink und Schwefelsäure.			
	$^1/_{10}$ n. × 1.0956			
4	36.3	0.1235	0.1203	−0.0032
5	36.4	0.1235	0.1209	−0.0026
6	36.2	0.1235	0.1213	−0.0022
7	36.05	0.1235	0.1206	−0.0029
8	36.1	0.1235	0.1201	−0.0034
9	35.68	0.1235	0.1188	−0.0047
10	34.8	0.1235	0.1159	−0.0076
		C		
	Reduziert durch eine Säule von amalgamiertem Zink.			
	$^1/_{10}$ n. × 1.052			
11	42.4	0.1381	0.1356	−0.0025
12	42.7	0.1381	0.1366	−0.0015
13	42.2	0.1381	0.1350	−0.0031
14	42.5	0.1381	0.1359	−0.0022

Bemerkungen: Nr. 1—3 in eine Schale gegossen und in Gegenwart von $MnSO_4$ titriert. Nr. 4—8 im Reduktionskolben titriert. Nr. 9 zur Titration in eine Schale gegossen. Nr. 10 blieb 20 Minuten in der Schale stehen. Nr. 11 bis 14 im Aufnahmegefäfs unter Luftzutritt titriert.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ersieht man, dafs in keinem Falle die Oxydationsstufe des Reduktionsproduktes der Vanadin-

[1] „The chemical Analysis of Iron", Blair, 6. Aufl., p. 225.

säure, einerlei ob die Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Kolben, oder mit amalgamiertem Zink im Reduktor erfolgt ist, genau V_2O_2 entspricht, wenn die Titration in Luft ausgeführt wird. Deswegen machten wir eine Reihe von Versuchen in der Weise, dafs wir die reduzierte Lösung vor der Einwirkung der Luft schützten, bis der höchste Grad der Oxydation erreicht und festgestellt ist, und zwar durch Anwendung eines Verfahrens, das RANDALL[1] für die genaue Titration der in ähnlicher Weise durch eine Säule von amalgamiertem Zink reduzierten Molybdänsäurelösung angewendet hat.[2] Nach diesem Verfahren war die an die Zinksäule angeschlossene Vorlage mit einer Lösung von Ferrialaun beschickt und an der Vorlage wurde schwach gesaugt. Durch die Säule von amalgamiertem Zink wurden nacheinander gegossen: heifses Wasser (100 ccm), 2.5 %ige Schwefelsäure (100 ccm), die Lösung von Vanadinsäure in 2.5 %iger Schwefelsäure (125 ccm), und schliefslich heifses Wasser (200 ccm). In die Vorlage wurde zur Entfärbung der Lösung sirupöse Phosphorsäure (4 ccm) gebracht und die Titration fand in der Wärme in gewöhnlicher Weise mit Kaliumpermanganat statt. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, korrigiert für die Einwirkung des Zinks auf die Reagenzien ohne die Vanadinsäure.

Tabelle 3.

Ferrialaun 10 %ig. Lsg. in ccm	Sirupöse Phosphors. in ccm	$KMnO_4$ $^1/_{10}$ n. × 1.052 in ccm	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ in g	V_2O_5, ber. aus d. Oxydation v. V_2O_2 in g	Fehler, bezog. auf V_2O_5 in g
25	5	43.10	0.1381	0.1378	−0.0003
25	5	43.20	0.1381	0.1381	0.0000
25	5	43.30	0.1381	0.1384	+0.0003
25	5	43.28	0.1381	0.1384	+0.0003
25	5	43.32	0.1381	0.1385	+0.0004
15	3	21.60	0.0691	0.0690	−0.0001
15	3	21.62	0.0691	0.0691	0.0000
15	3	21.80	0.0691	0.0696	+0.0005
40	8	64.90	0.2072	0.2075	+0.0003

[1] *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* **24**, 313.

[2] Wir sind Herrn Prof. HENRY FAY zu Dank verpflichtet für die Mitteilung, dafs dies Verhalten zur Behandlung reduzierten Molybdänoxyds zuerst vor vielen Jahren von Dr. C. B. DUDLEY ausgearbeitet, aber nie veröffentlicht worden ist.

Die Resultate von Tabelle 3 zeigen klar, dafs durch die Säule von amalgamiertem Zink die Reduktion leicht und schnell zu V_2O_2 stattfindet und dafs dadurch, dafs man die Oxydationswirkung der Luft durch Ferrisalz in der Vorlage ausschliefst, die Lösung weniger empfindlich gegen die Einwirkung der Luft wird, während der höchste Grad der Reduktion durch die gebildete Menge Ferrosalz bestimmt werden kann. Ein Vergleich dieser Resultate mit denen von Tabelle 2 zeigt mit grofser Sicherheit, dafs eine Lösung, die Vanadium in Form von V_2O_2 enthält, auch nicht für Augenblicke der Luft ausgesetzt werden darf, ohne dafs Oxydation eintritt.

Schliefslich ist klar, dafs die Annahmen, worauf GLASMANN sein Verfahren zur Bestimmung von Vanadin- neben Molybdänsäure basiert, dafs nämlich in einer mit Magnesium reduzierten Lösung das Vanadin ungenau in Form von V_2O_3, und in einer mit Zink reduzierten und darauf der Luft ausgesetzten Lösung in Form von V_2O_2 vorhanden sei, unsicher sind.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1908.

Zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen.

Von

O. Sackur und H. Pick.

Durch die Untersuchungen Tammanns, seiner Mitarbeiter und einer grofsen Anzahl anderer Forscher sind unsere Kenntnisse über die Konstitution der Metallegierungen in den letzten Jahren aufserordentlich vermehrt worden. Die Aufnahme des Zustanddiagrammes und der Mikrostruktur gibt Aufschlufs, ob zwei Metalle bei ihrer gegenseitigen Legierung in unverbundenem Zustande bestehen bleiben, ob sie sich zu einer oder mehreren festen Lösungen vermischen oder miteinander chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen bilden. Es konnte festgestellt werden, dafs die Metalle in weitgehendem Mafse befähigt sind gegeneinander chemische Verwandtschaftskräfte zu betätigen, und dafs diese Metallaffinitäten der gesetzmäfsigen Anordnung des periodischen Systems wenigstens bis zu einem gewissen Grade folgen.[1] Zu einer quantitativen Formulierung oder Prüfung dieser Beziehung reichen jedoch die bisher vorliegenden Tatsachen keineswegs aus. Denn sowohl die Schmelzpunktskurve wie die mikroskopische Untersuchung der Legierungen gestatten nur eine Entscheidung, ob bei der prozentischen Veränderung der Metallkombinationen an einem oder mehreren Punkten neue Phasen auftreten, ob also eine chemische Verbindung eintritt oder nicht. Die Gröfse dieser Verwandtschaftskräfte in quantitativem Mafs kann jedoch aus der Existenz oder Nichtexistenz dieser Verbindungen allein nicht erschlossen werden, zu ihrer Messung erweisen sich die zur Untersuchung der Metallegierungen am meisten benutzten Methoden als unzureichend.

Diesem Mangel kann durch die Messung der elektromotorischen

[1] Tammann, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

Kraft, die eine Legierung gegen eine geeignete Salzlösung annimmt, abgeholfen werden.[1] Das Potential z. B. einer Kette:

Kupfer-Zinnlegierung | Zinnsalzlösung | Kupfersalzlösung | Kupfer

mifst die Arbeit, die beim reversiblen Verlauf des stromliefernden Vorganges

$$CuSn + Cu'' = 2Cu + Sn''^{2}$$

in maximo geleistet werden kann. Durch Vergleich mit der elektromotorischen Kraft des Elementes:

Zinn | Zinnsalzlösung | Kupfersalzlösung | Kupfer,

d. h. mit der maximalen Arbeit der Reaktion

$$Sn + Cu'' = Cu + Sn'',$$

erhält man die maximale Arbeit der Reaktion

$$Cu + Sn = CuSn,$$

und somit nach VAN'T HOFF die Affinität, die die Metalle Kupfer und Zinn zur Bildung der Verbindung CuSn treibt. An Stelle der den beiden Ketten gemeinsamen Elektrode: Kupfersalzlösung | Kupfer kann auch jede andere Vergleichselektrode, also die Kalomel- oder Wasserstoffelektrode benutzt werden.

Da die Messung von Legierungspotentialen aber unter Umständen auf experimentelle Schwierigkeiten führt,[3] so kann sie in vielen Fällen durch die von dem einen von uns mehrfach mit Erfolg benutzte Fällungsmethode ergänzt werden.[4] Schüttelt man eine beliebige Metallsalzlösung mit der zu untersuchenden pulverisierten Legierung, so tritt eine Ausfällung des gelösten Metalles ein, wenn das Potential des unedleren Bestandteiles der Legierung negativer[5]

[1] Vergl. z. B. OSTWALD, Lehrbuch, 2. Aufl., I, S. 1023 ff. — HERSCHKOWITSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 123. — HABER, *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 541. — REINDERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1902), 225.

[2] Der Einfachheit wegen möge hier die Bildung einer Verbindung in einfachen Atomverhältnissen angenommen werden.

[3] Vergl. z. B. HABER, l. c.

[4] O. SACKUR, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **20** (1904), 512; **22** (1904), 187. 205; **23** (1905), 261; *Z. f. Elektrochem.* **10** (1904), 522; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 2186.

[5] In Übereinstimmung mit den Beschlüssen der Potentialkommission der deutschen Bunsengesellschaft werden die Potentiale der unedlen Metalle als negativ, die der edlen als positiv gegen die Wasserstoffelektrode bezeichnet.

ist als das des gelösten Metalles; ist es positiver, so unterbleibt die Ausfällung. Durch systematische Variation der Lösungen kann man also das Potential der Legierung zwischen zwei Grenzen einschliefsen. Gelingt es eine Metallsalzlösung zu finden, in welcher die Ausfällung des gelösten Metalles seitens der Legierung bei einem endlichen Gleichgewichtszustand Halt macht, so kann man die beim Legieren eingetretene Potentialänderung und dadurch die zwischen den Komponenten herrschenden Affinitätskräfte durch die Analyse der Gleichgewichtslösung quantitativ ermitteln.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde in Fortsetzung der früheren Arbeiten über die Legierungen von Blei und Zinn sowie Kupfer und Zink die Untersuchung der Kupfer-Zinnlegierungen in Angriff genommen. Schüttelt man eine Lösung von Bleichlorid mit metallischem Zinn, so tritt Ausfällung des metallischen Blei und äquivalente Auflösung von Zinn als Stannosalz nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand ein, dessen Lage bei 18 und 25° in salzsaurer Lösung durch frühere Versuche festgestellt ist.[1] Wird die Lösung dauernd an Bleichlorid gesättigt gehalten, so ist die Gleichgewichtskonzentration des Zinnchlorürs nur durch die Löslichkeit des Bleichlorids, also durch den Gehalt der Lösung an Cl'-Ionen bestimmt. Schüttelt man die Bleichloridlösung nicht mit reinem Zinn, sondern mit einer Legierung des Zinns mit irgend einem anderen Metall, das edler als Zinn ist und selbst keine Fällung des Bleis veranlafst, so wird die Fällung nur dann zu demselben Gleichgewicht führen wie bei Anwendung des reinen Zinns, wenn die Legierung freies, unverbundenes Zinn enthält. Befindet sich das Zinn aber im Zustande einer an Zinn nicht gesättigten festen Lösung oder einer Verbindung, so wird die Ausfällung des Bleis schon eher Halt machen oder eventuell nahezu ganz ausbleiben. Auf diese Weise war festgestellt worden, dafs in den Legierungen von Blei mit Zinn bis zu einem Gehalt von 3% Sn herab freies unverbundenes Zinn vorhanden ist.

Die Versuche mit den Kupfer-Zinnlegierungen wurden ganz in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Lösungen an Salzsäure verschiedener Konzentration wurden mit überschüssigem festem Bleichlorid und den fein geraspelten Legierungen im Thermostaten bei 25° geschüttelt und nach einem Zeitraum von 1 bis mehreren Tagen analysiert. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der reinen von Kahlbaum bezogenen Metalle in einem unten ge-

[1] O. Sackur, Arbb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte **20** (1904), 512.

schlossenen Kohlerohr im vertikalen Heräusschen Widerstandsofen hergestellt und jedesmal vor dem Schütteln analysiert. Zur Analyse wurde das Legierungspulver bei den ersten Versuchen in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure gelöst, darauf das Kupfer durch Natriumsulfidlösung gefällt, von dem gelöst bleibenden Zinn abfiltriert, wiederum in Salpetersäure gelöst und elektrolysiert. Die direkte Behandlung der Legierung mit konzentrierter Salpetersäure führt nicht zu einer quantitativen Trennung von Kupfer und Zinn, da die entstehende Metazinnsäure stets etwas Kupfer zurückhält und auch bei langandauernder Elektrolyse nicht vollständig abgibt. Um das Filtrieren der Natriumsulfidlösung und das langwierige Auswaschen des in Salpetersäure gelösten Kupfersulfids zu umgehen, haben wir später folgende einfachere Analysenmethode mit Erfolg verwendet: die Legierung wird wie oben mit einem Gemisch von Salpetersäure mit wenig Salzsäure gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, bis dicke Schwefelsäurenebel auftreten. Da die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in der heifsen konzentrierten Schwefelsäure aufserordentlich gering ist, so verflüchtigt sich beim Eindampfen die gesamte Salzsäure und die Lösung kann nach dem Aufnehmen mit Wasser auf Kupfer elektrolysiert werden. Bei Anwesenheit von freier Salpetersäure, die die Bildung von Stannosalz an der Kathode verhütet, besteht der kathodische Niederschlag aus reinem Kupfer und ist völlig frei von Zinn. Der Gehalt der Legierung an Zinn wurde aus der Differenz berechnet.

Zur Analyse der Gleichgewichtslösung auf Zinn und Blei wurde das Zinn, das lediglich als Stannosalz vorhanden ist, jodometrisch durch Zusatz überschüssiger Jodlösung und Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt. Der Bleigehalt wurde nicht gewichtsanalytisch festgestellt, sondern aus dem nach VOLHARD titrimetrisch ermittelten Chloridgehalt ($HCl + PbCl_2 + SnCl_2$) berechnet, da ja in den an Bleichlorid gesättigten Lösungen dessen Löslichkeit durch den Gehalt an Chlorionen eindeutig bestimmt ist. Zur Berechnung diente die graphische Interpolation aus der in der früheren Abhandlung erhaltenen Tabelle, die hier nochmals wiedergegeben sei, da die Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte nicht allgemein zugänglich sein dürften.

Die letzte Spalte enthält diejenigen Werte, die aus dem Bleichloridgehalt mit Hilfe der theoretisch abgeleiteten und experimentell bestätigten Gleichgewichtsbedingung

$$C_{SnCl_2} = 3.72\ C_{PbCl_2} - 0.0044$$

Tabelle 1.[1]

Vollständige Analyse von salzsauren, an Bleichlorid gesättigten Lösungen, die mit metallischem Blei und Zinn in Gleichgewicht stehen (25°).
(Die Zahlen bedeuten g-Äquivalente im Liter.)

Cl′	$PbCl_2$	$SnCl_2$	
		titriert	berechnet
0.342	0.01510	0.0515	0.0517
0.350	0.01470	0.0500	0.0502
0.358	0.01440	0.0493	0.0492
0.359	0.01440	0.0497	0.0492
0.370	0.01402	0.0477	0.0477
0.391	0.01342	0.0455	0.0455
0.407	0.01328	0.0447	0.0450
0.411	0.01305	0.0443	0.0441
0.421	0.01278	0.0432	0.0430
0.428	0.01242	0.0424	0.0420
0.428	0.01256	0.0424	0.0422
0.471	0.01200	0.0398	0.0402
0.471	0.01200	0.0403	0.0402
0.492	0.01175	0.0394	0.0393
0.509	0.01164	0.0389	0.0390
0.538	0.01116	0.0370	0.0371
0.539	0.01116	0.0371	0.0371
0.540	0.01110	0.0372	0.0370
0.553	0.01104	0.0367	0.0366
0.559	0.01092	0.0363	0.0362
0.565	0.01090	0.0363	0.0362

berechnet worden sind. Mit Hilfe der Tabelle kann man daher direkt aus dem titrimetrisch bestimmbaren Cl′-Gehalt diejenige Zinnchloridkonzentration ablesen, bis zu der die Ausfällung von Blei aus an Bleichlorid gesättigten Lösungen durch reines Zinn fortschreitet.

Bei mehrtägigem Schütteln von salzsauren Bleichloridlösungen mit fein geraspelten Kupfer-Zinnlegierungen in Gegenwart von überschüssigem festen Bleichlorid ergab sich, dafs die in Lösung gehende Menge Stannosalz dann genau gleich der aus Tabelle 1 berechneten Stannokonzentration war, wenn die Legierung nicht mehr als 55.9 Gewichtsprozente Kupfer enthielt, dafs also alle Legierungen, die mindestens 44.1% Gewichtsprozente Zinn besitzen, dieses mindestens zum Teil in freiem, unverbundenen Zustande enthalten.

[1] Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 22 (1904), 197.

Tabelle 2 enthält die ausführlichen Versuchsergebnisse. Spalte 1 und 2 sind durch Titration erhalten, Spalte 3 und 4 aus Tabelle 1 graphisch interpoliert.

Tabelle 2.

Gewichtsprozent Cu der Legierung	1 Cl′	2 $SnCl_2$	3 $PbCl_2$ berechnet	4 $SnCl_2$ berechnet
19.6	0.422	0.0431	0.0127	0.0433
19.6	0.521	0.0386	0.0113	0.0380
29.0	0.408	0.0451	0.0131	0.0445
29.0	0.508	0.0385	0.0115	0.0385
51.8	0.448	0.0416	0.0122	0.0415
51.8	0.542	0.0369	0.0111	0.0370
52.7	0.392	0.0455	0.0134	0.0457
54.8	0.382	0.0463	0.0137	0.0467
54.8	0.538	0.0372	0.0111	0.0371
55.4	0.532	0.0374	0.0112	0.0374
55.4	0.533	0.0372	0.0112	0.0374
55.4	0.534	0.0372	0.01115	0.0373
55.9	0.446	0.0412	0.0123	0.0416

Bei den kupferreichsten Legierungen dieser Tabelle erreichte die Stannokonzentration in der Lösung nur dann den berechneten Wert, wenn grofse Mengen der Legierung (etwa 20 g für 200 ccm der Lösung) zum Schütteln verwendet wurden. Bei Legierungen, die mehr als 55.9% Cu enthielten, machte die Sn-Auflösung stets Halt, bevor die Gleichgewichtskonzentration erreicht war. Tabelle 3 enthält einige derartige Versuche.

Tabelle 3.

Gewichtsprozent Cu der Legierung	1 Cl′	2 $SnCl_2$	3 $PbCl_2$ berechnet	4 $SnCl_2$ berechnet	5 $\frac{SnCl_2 \text{ gef.}}{SnCl_2 \text{ ber.}}$
56.1	0.409	0.0341	0.01225	0.0414	0.825
56.4	0.394	0.0324	0.0134	0.0456	0.710
56.4	0.396	0.0409	0.0133	0.0454	0.902
56.4	0.525	0.0232	0.01125	0.0378	0.614
56.7	0.427	0.0322	0.0126	0.0429	0.752
56.7	0.443	0.0348	0.0123	0.0413	0.842
57.8	0.50	sehr geringe			
57.8	0.50	Zinnmengen			
60—90	0.50	„			

Legierungen mit mehr als 57% Cu geben also an die salzsauren Bleichloridlösungen nur sehr geringe Zinnmengen ab, deren Auflösung wohl nicht durch Ausfällung von metallischem Blei, sondern durch Oxydation seitens des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes zu erklären ist. Die an der Oberfläche der Legierung stets vorhandene Oxydschicht war durch Vorbehandlung mit verdünnter Salzsäure vor dem Zusatz des Metalles zu Bleichloridlösung möglich beseitigt worden. Eine Überschlagsrechnung zeigte, dafs die in mit Luft gesättigter Lösung vorhandene Sauerstoffmenge ausreicht, die Auflösung der kleinen Zinnmengen aus den kupferreichen Legierungen vollauf zu erklären.

Um jedoch die Frage, ob Legierungen mit weniger als 43% Zinn gar keine analytisch nachweisbaren Mengen Blei auszufällen vermögen, zu entscheiden, haben wir diese Legierungen mit nicht gesättigten Bleichloridlösungen geschüttelt und deren Bleigehalt vor und nach dem Schütteln bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Blei mittels Natriumsulfidlösung gefällt, nach dem Abfiltrieren von dem gelösten Zinnsulfid in verdünnter Salpetersäure gelöst und als Superoxyd elektrolytisch abgeschieden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Gewichtsproz. Cu der Legierung	HCl	g PbO_2 in 50 ccm vor dem Schütteln	g PbO_2 in 50 ccm nach dem Schütteln
56.1	0.25	0.0630	0.0235
57.0	0 25	0.0630	0.0635
57.3	0 25	0.0630	0.0628
57.6	0.25	0.0630	0.0623
60.3	0.25	0.0630	0.0620
60.6	0.25	0.0630	0.0635

Legierungen mit mehr als 57% Cu und weniger als 43% Sn sind also nicht mehr imstande, Blei aus Bleichloridlösungen auszufällen, das Zinn mufs also in ihnen vollständig in Form einer Verbindung enthalten sein, deren Lösungsdruck bedeutend geringer als der des freien Zinns ist. Legierungen mit 56—57% Cu vermögen, wie die Tabellen 3 und 4 übereinstimmend lehren, Blei auszufällen, wenn auch nicht mehr bis zu dem dem reinen Zinn entsprechenden Gleichgewichte. Ob diese Differenz nur auf eine Verarmung an freiem Zinn der mit der Lösung in Berührung kommenden Ober-

flächenschichten zurückzuführen, oder durch die Bildung von festen Lösungen, die einen von dem des reinen Zinns nur wenig verschiedenen Lösungsdruck besitzen, zu erklären ist, läfst sich aus unseren Versuchen nicht entscheiden. Wir möchten uns jedoch der ersteren Annahme zuneigen, da man im Falle fester Lösungen, wie seinerzeit für die Blei-Zinnlegierungen gezeigt wurde,[1] ein für jede Legierung konstantes Verhältnis des gefundenen zu dem berechneten Zinngehalt in der Lösung erwarten müfste. Wie die letzte Spalte von Tabelle 3 zeigt, schwankt dieses Verhältnis unregelmäfsig, so dafs man eher auf mangelnde Einstellung als auf Verschiebung des Gleichgewichtes schliefsen darf.

Die bei den bisher beschriebenen Versuchen verwendeten Legierungen waren durchweg nach dem Schmelzen langsam abgekühlt worden, da der benutzte elektrische Ofen nach Abstellung des Stromes seine Temperatur nur allmählich verliert. Durch die Untersuchungen von Heycock und Neville[2] und anderer Forscher ist es jedoch bekannt, dafs die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen ebenso wie die vieler anderer Legierungen von der Art und Geschwindigkeit ihrer Erstarrung abhängt. Deshalb wurden die Versuche im Intervall von 55—60 % Cu mit solchen Legierungen wiederholt, die durch Eingiefsen des Schmelzflusses in kaltes Wasser zum plötzlichen Erstarren gebracht worden waren. Die Ergebnisse waren jedoch die gleichen wie bei den langsam abgekühlten Legierungen, die Unstetigkeit des Lösungsdruckes der Kupfer-Zinnlegierungen bei einem Kupfergehalt von etwa 57 % ist also von der Art der Erstarrung unabhängig.

Die Gröfse dieses Potentialsprunges, und damit die freie Bildungsenergie der Kupfer-Zinnverbindung liefs sich nach den bereits bei den Kupfer-Zinklegierungen erprobten Methoden[3] wenigstens ungefähr bestimmen. Es wurden die Legierungen mit verschiedenen Metallsalzlösungen geschüttelt, zu deren Ausfällung eine bestimmte und bekannte Arbeit geleistet und durch Auflösung des Zinns, also durch Spaltung der Kupfer-Zinnlegierung gewonnen werden mufs. Als geeignet erwiesen sich die gesättigten Lösungen der Cuprohalogensalze, und es ergab sich, dafs Legierungen mit mehr als 57 % Cu, die aus den salzsauren Bleichloridlösungen kein

[1] Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **22** (1904), 199.

[2] *Trans. Roy. Soc. London* **202**, Ser. A (1903), 1.

[3] O. Sackur, Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23** (1905), 261; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 2186.

Blei zu fällen imstande sind, das Kupfer aus den gesättigten Lösungen des Chlorürs und Bromürs, aber nicht mehr des Jodürs zu fällen vermögen. Die Löslichkeit der Cuprohalogensalze nimmt in der Reihe CuCl, CuBr, CuJ ab, die zur Ausfällung des Kupfers erforderliche Arbeit wächst daher nach der Nernstschen Formel im gleichen Sinne, und die Lösungstension (des Zinns) der Kupfer-Zinnverbindung, die in den Legierungen mit 57 und mehr Prozent Cu potentialbestimmend ist, besitzt einen Wert, der zwischen den zur Ausfällung des Kupfers aus den an Bromür und Jodür gesättigten Lösungen erforderlichen Potentialen liegt.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermafsen: Es wurden gesättigte Lösungen der betreffenden-Cuprohalogensalze in etwa 0.5 norm. Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium hergestellt (die letzteren beiden Lösungen waren durch wenig Schwefelsäure angesäuert) und durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd möglichst luftfrei gemacht. In Chlorür und Bromür trat beim Schütteln mit der fein geraspelten Legierung schon nach wenigen Minuten eine deutliche Ausfällung von rotem, metallischem Kupfer ein, während die Jodürlösungen auch nach Tagen völlig unverändert blieben. Dafs die rote Kupferfarbe nicht etwa einer Herauslösung des Zinns aus der Legierung durch die Säure, sondern der Ausfällung des Kupfers aus der Lösung entstammt, konnte beim Chlorür durch Analyse von nicht ganz gesättigten Lösungen vor und nach dem Schütteln bewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurden je 50 ccm der salzsauren Lösung mit Salpetersäure oxydiert, mit Schwefelsäure abgedampft und elektrolysiert. Stets ergab sich eine deutliche Abnahme des Kupfergehaltes, während sich gleichzeitig bedeutende Zinnmengen gelöst hatten.

Über die Gröfse des Potentialsprunges, der auf diese Weise bei einem Gehalt von 57% Cu nachgewiesen wurde, gibt folgende Rechnung Auskunft. Zinn besitzt in einer Lösung, die an HCl 0.5 norm., und an Zinnchlorür etwa 0.01 norm. ist, etwa dasselbe Potential wie Blei in einer an Bleichlorid gesättigten 0.5 n. HCl, also nach Cl. Immerwahr[1] etwa −0.23 Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Die Potentiale des Kupfers in den an den Cuprohalogensalzen gesättigten Lösungen betragen, ebenfalls nach Cl. Immerwahr, in derselben Zählung:

[1] *Z. f. Elektrochem.* **7** (1901), 477.

Cu | CuJ 0.5 n. KJ = − 0.15 Volt,
Cu | CuBr 0.5 n. KBr = + 0.07 „
Cu | CuCl 0.5 n. HCl = + 0.13 „

Da aus dem Jodür keine merkliche Fällung eintritt, so liegt das Potential der Kupfer-Zinnverbindung zwischen − 0.15 und + 0.07 Volt, etwa bei − 0.04 Volt. Das Potential der Kupfer-Zinnlegierungen nimmt also beim Steigen des Kupfergehaltes von 56 auf 57% Cu um rund 0.2 Volt zu, der Lösungsdruck entsprechend ab.

Es entsteht nun die Frage, ob alle Legierungen mit wachsendem Kupfergehalt das gleiche Potential besitzen, ob also Kupfer und Zinn nur diese eine Verbindung bilden können, oder ob bei wachsendem Kupfergehalt noch ein zweiter Potentialsprung eintritt. Wie weitere Versuche zeigten, ist das letztere der Fall, und zwar schon bei einem Gehalt von 60% Cu. Legierungen mit höherem Kupfergehalt sind nämlich nicht mehr imstande, Kupfer aus den Bromür- und Chlorürlösungen zu fällen, verhalten sich jedoch trotzdem noch unedler als Kupfer selbst, da sie dieses Metall aus seinen leicht löslichen Salzen, dem Cuprisulfat und -chlorid praktisch vollständig zu fällen vermögen. Die Einzelheiten der Versuche, die analog den früher beschriebenen angestellt wurden, mögen übergangen werden; es folgt aus ihnen, dafs das Potential der Legierungen mit mehr als 60% Cu zwischen dem oben für Chlorür mitgeteilten Werte + 0.13 und dem Potential des Cu in 0.01 norm. Cuprisulfatlösungen + 0.27 Volt,[1] also bei etwa + 0.20 Volt, liegt, dafs also der zweite Potentialsprung, der bei der Bildung einer an Kupfer reicheren Verbindung auftritt, etwa 0.24 Volt beträgt.

Berechnet man die Formel der Verbindungen aus der Zusammensetzung derjenigen Legierung, bei welcher der starke Potentialabfall bemerkbar wird, so ergeben sich die Formeln Cu_5Sn_2 (57.2% Cu) und Cu_3Sn (61.6% Cu). Doch ist damit noch nicht sicher bewiesen, dafs tatsächlich Kupfer und Zinn diese, und nur diese beiden Verbindungen bilden. Denn, wie bereits früher ausgeführt wurde,[2] tritt der Potentialsturz nicht ein, sobald eine neue Verbindung in der Legierung auftritt, sondern wenn der potentialbestimmende Bestandteil der Kupfer-Zinnlegierungen bei wachsendem

[1] Das Normalpotential des Cu in an $Cu^{..}$-Ionen normaler Lösung beträgt +0.33 Volt. (Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 742.)

[2] Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 300.

Gehalt an Kupfer verschwindet. Beide Punkte brauchen durchaus nicht zusammenzufallen. Wenn z. B. eine Verbindung zweier Metalle A und B, AB, sich in einem Dissoziationsgleichgewicht mit den freien Komponenten, gemäfs der Gleichung $AB = A + B$, befindet, so wird eine Legierung von der Zusammensetzung AB neben dieser Verbindung auch noch die freien Metalle enthalten, und daher das Potential des unedleren, z. B. das von A, zeigen. Dieses Potential wird erst dann verschwinden, wenn durch einen Überschufs an B die Dissoziation der Verbindung AB praktisch zurückgedrängt ist. Der Potentialsprung wird also bei einer Zusammensetzung beobachtet werden, die mehr von der edleren Komponente B enthält, als der Formel der Verbindung AB entspricht. Aus diesem Grunde ist es wohl möglich, dafs die Verbindungen des Kupfers und Zinns nicht die Formeln Cu_5Sn_2 und Cu_3Sn besitzen, sondern dafs ihr Kupfergehalt geringer ist, als diesen Formeln entspricht.

Zur Entscheidung dieser Frage müssen ältere Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden.

Das Schmelzpunktsdiagramm der Kupfer-Zinnlegierungen ist von Stansfield[1] und Heycock und Neville[2] eingehend untersucht worden. Aus den Knickpunkten der Schmelzpunktskurve ergibt sich, dafs Kupfer und Zinn sechs verschiedene feste Phasen miteinander bilden. Heycock und Neville schliefsen auf das Vorhandensein der Verbindungen Cu_3Sn und CuSn, doch erscheint die Deutung des Erstarrungsdiagrammes nicht einwandfrei, da, wie Shepherd und Blough eingehend gezeigt haben,[3] beim Erstarren der Legierungen langsame Umwandlungen eintreten und das Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Bodenkörper sich durchaus nicht schnell einstellt. Daher verwenden diese Autoren zur Konstitutionsbestimmung eine Methode von Bancroft, nach der die flüssige Schmelze von Kupfer und Zinn mit Blei versetzt, und dadurch eine etwa vorhandene Kupfer-Zinnverbindung gewissermafsen „ausgesalzen" wird. Tatsächlich schied sich in einem gewissen Konzentrationsintervall aus den verschiedenen Schmelzen ein Bodenkörper von der konstanten Zusammensetzung Cu_3Sn ab, während in anderen Konzentrationsbereichen sich Bodenkörper variabler Zusammensetzung bildeten, die auf die Bildung fester Lösungen von Kupfer mit Zinn oder ihrer

[1] Report of the Alloys Research Committee 1897.
[2] *Phil. Trans.* **189** A (1897), 42; **202** A (1903), 1.
[3] *Journ. Phys. Chem.* **10** (1906), 630.

Verbindungen hinweisen. SHEPHERD und BLOUGH schliefsen daher, dafs Kupfer und Zinn nur die eine Verbindung Cu_3Sn und eine Reihe von Mischkrystallen bilden können.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit unseren Versuchen macht es wahrscheinlich, dafs der Potentialsturz der Kupfer-Zinnlegierungen bei einem Gehalte von ca. 60% Cu dem Auftreten der Verbindung Cu_3Sn und dem gleichzeitigen Verschwinden der zinnärmeren Verbindung entspricht, dafs also diese Verbindung Cu_3Sn nicht merklich dissoziiert ist, oder wenigstens, dafs eine in der flüssigen Schmelze etwa vorhandene Dissoziation während der Erstarrung bei der Entfernungder Verbindung aus dem Dissoziationsgleichgewicht vollständig zurückgeht. Ob dagegen die zinnreichere Verbindung die Zusammensetzung Cu_5Sn_2, oder etwa die Formel Cu_2Sn besitzt, mufs dahingestellt bleiben, da die ältere Literatur keine Entscheidung zu treffen erlaubt. Trotzdem halten wir die Existenz einer solchen zweiten Verbindung nach unseren Fällungsversuchen für erwiesen.

Auch das elektrische Leitvermögen der Cu-Sn-Legierungen zeigt nach W. GUERTLER[1] das Auftreten dieser 2. Verbindung. Zwischen der Zusammensetzung Sn und Cu_3Sn weist die Leitfähigkeitskurve 2 Knickpunkte auf, die etwa den Formeln CuSn und Cu_5Sn_2 entsprechen (l. c. S. 417).

Die vorliegende Untersuchung war im wesentlichen bereits Ostern 1907 fertiggestellt, ihre Abschliefsung ist nur durch äufsere Gründe verzögert worden. Inzwischen sind eine Reihe von Arbeiten von PUSCHIN erschienen,[2] in denen es gelungen zu sein scheint, die mit der direkten elektrischen Potentialbestimmung verbundenen Fehlerquellen fast vollständig zu vermeiden. PUSCHIN hat auch das Potential der Kupfer-Zinnlegierungen gegen Zinn bestimmt,[3] und findet in Übereinstimmung mit unseren Fällungsversuchen, dafs diese Metalle zwei Verbindungen miteinander bilden. Die kupferärmere besitzt die Formel Cu_2Sn und hat ein um 0.05 Volt edleres Potential als Zinn, die kupferreichere die Formel Cu_3Sn und das Potential 0.5 Volt gegen Zinn. Während die Angaben über die letztere Verbindung völlig mit den unserigen übereinstimmen, zeigt sich betreffend der zinnreicheren Verbindung eine kleine Differenz. PUSCHIN findet, dafs eine Legierung mit 68 Atomprozenten = 53.3

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1907), 397.
[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 1; *Chem. Centrbl.* **1907** II, 1967. 2026.
[3] l. c. S. 18.

Gewichtsprozenten Cu bereits ein edleres Potential zeigt als Zinn, während unsere in Tabelle 2 niedergelegten Versuche beweisen, dafs eine solche Legierung zweifellos noch freies Zinn enthält, da sie Blei als Bleichloridlösung bis zu ganz demselben Gleichgewicht ausfällt wie reines Zinn. Diese Abweichung ist vielleicht dadurch zu erklären, dafs Puschin die Potentialmessungen in 1 norm. Schwefelsäure vornimmt, in der möglicherweise etwas Zinn aus der Oberfläche herausgelöst wird und diese daher kupferreicher ist, als die Analyse der ganzen Masse anzeigt; auch die Zahlenwerte Puschins scheinen nicht unbedingt zuverlässig zu sein, da der benutzte Elektrolyt, 1 norm. Schwefelsäure, keine definierte Zinnionenkonzentration enthält.

Zusammenfassung.

Kupfer-Zinnlegierungen mit einem Gehalt von 0—56% Kupfer enthalten freies Zinn, da sie Blei aus Bleichloridlösungen bis zu demselben Gleichgewicht auszufällen vermögen wie reines Zinn.

Legierungen mit 57—60% Kupfer fällen Blei aus Bleichlorid nicht aus, und ebensowenig Kupfer aus den an Kupferjodür gesättigten Lösungen, dagegen sind sie imstande, Kupfer aus den Lösungen des Bromürs und Chlorürs zu fällen.

Legierungen von 60 und mehr Prozent Kupfer fällen das Kupfer auch nicht aus dem Bromür und Chlorür, dagegen aus dem Chlorid und Sulfat.

Kupfer und Zinn bilden daher zwei Verbindungen miteinander, deren Potentiale um etwa 0.2 und 0.45 Volt edler sind als das des Zinns. Die Formel der kupferreicheren Verbindung ist wahrscheinlich Cu_3Sn, die der kupferärmeren Cu_5Sn_2 oder Cu_2Sn.

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurden wir durch die Mittel der Jagorstiftung unterstützt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1908.

Über die Darstellung von reinem Chlorammonium.[1]

Von

F. Willy Hinrichsen.

Auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen nimmt die Frage nach der Gröfse des Atomgewichtes des Stickstoffes heutzutage eine besonders hervorragende Stelle ein.[2] Bekanntlich haben die in neuerer Zeit ausgeführten physikalisch-chemischen und gasometrischen Untersuchungen übereinstimmend zu dem Werte N = 14.01 geführt, so dafs diese Zahl von der internationalen Atomgewichtskommission angenommen wurde. Dagegen folgte aus den rein chemischen Untersuchungen von Stas die Zahl 14.04. Die hierdurch erforderlich gewordene Nachprüfung der Stasschen Ergebnisse konnte sich nicht auf das Atomgewicht des Stickstoffes beschränken, sondern mufste auch die Grundstoffe Silber und Chlor mit in den Kreis der Untersuchungen ziehen. Diese wichtige Frage ist nun neuerdings von Richards und seinen Mitarbeitern auf breitester Grundlage in Angriff genommen worden. Einen Teil dieser Untersuchungen bilden die Arbeiten, welche im Sommersemester 1907 im chemischen Laboratorium der Universität Berlin unter der Leitung von Richards begonnen wurden. Die vorliegende Untersuchung, die aus äufseren Gründen nicht weiter fortgeführt werden konnte, soll einen kleinen Beitrag zu der in Frage stehenden Arbeit liefern.

Eine der wichtigsten Umsetzungen zur Ermittelung des Atomgewichtes des Stickstoffes auf chemischen Wege war die Überführung von Ammoniumchlorid in Chlorsilber. Hierfür erschien es wünschenswert, das als Ausgangsmaterial dienende Chlorammonium möglichst auf verschiedenen Wegen darzustellen, um die Bestimmungen unabhängig voneinander mit mehreren Präparaten ausführen zu können.

[1] Abdruck aus den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Grofs-Lichterfelde-West 1907.

[2] Vgl. z. B. Brauner in Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. III, 3. Abtlg., S. 6, 1907.

Zu diesem Zwecke lag es naturgemäfs am nächsten, die Verbindung aus einem käuflichen Ammoniumsalze nach geeigneter Reinigung zu gewinnen. Über die dahin zielenden Versuche wird von anderer Seite berichtet werden. Als ein zweiter Weg bot sich die Möglichkeit dar, durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak zu gelangen und dieses in das Chlorid umzuwandeln.

Die Überführung von Salpetersäure in Ammoniak auf elektrolytischem Wege ist bereits mehrfach zur analytischen Bestimmung der Salpetersäure vorgeschlagen worden. Vortmann[1] wies zuerst nach, dafs die Reduktion von Nitraten in schwefelsaurer Lösung vollständig verlaufe, wenn gleichzeitig ein Kupfer-, Platin- oder Quecksilbersalz in der Lösung zugegen ist. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Easton.[2]

Ingham[3] verwendet eine rotierende Anode, wodurch die Geschwindigkeit des Vorganges wesentlich beschleunigt wird.

Hervorzuheben ist, dafs neben Ammoniak bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure auch Hydroxylamin aufzutreten vermag. Die näheren Bedingungen für diesen Verlauf der Reaktion hat Tafel[4] festgestellt. Es zeigte sich, dafs die Ergebnisse in hohem Mafse von der Natur des Elektrodenmateriales abhängen. An verkupferten Kupferkathoden kann die Ausbeute an Hydroxylamin höchstens 1 % betragen, wenn Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch eine durchlässige Wand getrennt sind. Dagegen wird mit einer Quecksilberkathode, zumal bei niederer Temperatur, fast ausschliefslich Hydroxylamin erhalten. Für unsere Zwecke folgt aus diesen Versuchen, dafs die Elektrolyse der salpetersauren Lösung zur Vermeidung der Hydroxylaminbildung bei Gegenwart eines Kupfersalzes bei nicht zu niederer Temperatur ausgeführt werden mufs. Falls die Anoden- und Kathodenflüssigkeit nicht voneinander getrennt sind, ist anzunehmen, dafs etwa entstehendes Hydroxylamin entweder an der Anode oxydiert oder an der Kathode weiter zu Ammoniak reduziert wird.

Die für die Reindarstellung von Chlorammonium erforderlichen Ausgangsmaterialien wurden in folgender Weise erhalten:

Salpetersäure. Reine konzentrierte Säure vom spezifischen Gewicht 1.4 wurde in einem kleinen Richardskolben aus Jenenser

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 2798.
[2] *Chem. Centrbl.* **1903** II, 1392.
[3] *Chem. Centrbl.* **1904** II, 1756.
[4] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 289.

Glas mit vorgelegtem Quarzkühler zweimal destilliert. Das Wesentliche der von Richards angegebenen Form von Destillationsgefäfsen besteht darin, dafs der Hals des Rundkolbens sich nach oben verjüngt und oberhalb der entstehenden Einschnürung sich trichterförmig erweitert.[1] Der Ansatz des Kühlers befand sich unmittelbar in der trichterförmigen Erweiterung des Kolbenhalses, so dafs die Anwendung von Verbindungsstücken, Stopfen usw. vermieden wurde. Zur Erleichterung des Siedens war eine Glascapillare, welche etwa 1 cm oberhalb der unteren Öffnung zugeschmolzen war, in den Kolben gegeben.

Kupfersulfat. Das käufliche reinste Präparat von Kahlbaum brauchte nicht erst umkrystallisiert zu werden, da Arsen, welches in erster Linie als Verunreinigung zu befürchten war, nicht nachgewiesen werden konnte. Spuren dieses Elementes lassen sich mit Leichtigkeit in elektrolytischen Kupferniederschlägen erkennen, da letztere bei Anwesenheit von Arsen nicht hellrot, sondern dunkel gefärbt sind.

Wasser. Die Reinigung erfolgt in bekannter Weise. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde im Richardskolben auf Zusatz von Kaliumpermanganat zur Zerstörung organischer Stoffe nochmals destilliert. Der Kühler sowie alle Verbindungsstücke waren von Jenenser Glas. Siedeverzug wurde wieder durch eine Glascapillare aufgehoben. Das so gewonnene erste Destillat wurde sodann von neuem in einer ähnlichen Vorrichtung, in welcher nur der Glaskühler durch einen solchen aus Zinn ersetzt war, auf Zusatz von saurem schwefelsaurem Kalium, um alkalisch reagierende Verunreinigungen zurückzuhalten, destilliert.

Salzsäure. Reine konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.124 wurde in einem Destillationskolben mit einem Körnchen Kaliumpermanganat versetzt und bis zum Aufhören der Chlorentwickelung gekocht. Hierbei wurden etwa vorhandene organische Stoffe zerstört. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde sodann durch einen vorgelegten Platin- oder Quarzkühler destilliert und nur etwa das zweite Drittel des Destillates für die Untersuchung verwendet.

Kalk. Käuflicher gebrannter Kalk wurde durch längeres Erhitzen auf helle Rotglut von etwaigen organischen Verunreinigungen befreit und nach dem Erkalten in einem Porzellangefäfs, welches

[1] Zu beziehen durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H." Berlin.

vorher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgekocht war, mit dem reinen destillierten Wasser gelöscht.

Um die günstigsten Bedingungen für die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak aufzufinden, wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen von Kupfersulfatlösung und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen elektrolysiert. Als Kathode diente eine Platinschale, während die Anode, eine an einem starken Platindraht befestigte durchlöcherte Platinscheibe, mittels eines Motors in Umdrehung versetzt werden konnte. Die Anzahl der Umdrehungen betrug schätzungsweise etwa 400 in der Minute. An Stelle des Motors kann zweckmäfsig die praktische Elektrolysiervorrichtung nach Frary[1] benutzt werden. Bei dieser wird die zu elektrolysierende Flüssigkeit selbst durch magnetische Kräfte in Umdrehung versetzt, während die Elektroden, z. B. Winklersche Netzelektrode und Platinspirale in einem Becherglase, feststehen. Die Erzeugung der magnetischen Kraftlinien erfolgt sehr einfach in der Weise, dafs der für die Elektrolyse zu verwendende Strom zunächst durch eine Spule von dickem Kupferdraht geschickt wird, welche das Elektrolysiergefäfs (Becherglas) umgibt. Die sinnreiche Vorrichtung, welche vor einem Motor den Vorzug der Billigkeit und der leichteren Instandhaltung besitzt, hat sich namentlich auf dem Gebiete der elektroanalytischen Schnellverfahren gut bewährt. Über die hierbei gesammelten Erfahrungen soll demnächst berichtet werden.

Abgemessene Mengen einer Kupfersulfatlösung, welche 21 g des krystallisierten Salzes auf 100 ccm Wasser enthielt, sowie einer verdünnten Salpetersäurelösung, welche durch Vermischen von 20 ccm der reinen konzentrierten Säure mit 100 ccm des destillierten Wassers hergestellt war, wurden der Elektrolyse unterworfen. Nach Beendigung des Vorganges wurde sodann die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titration ermittelt. Die Gröfse berechnete sich mit Hilfe des bekannten Wertes der Summe von angewandter Salpetersäure und der Schwefelsäure, die durch die elektrolytische Zersetzung des Kufersulfats sich gebildet hatte.

Es erwies sich als zweckmäfsig, gleiche Mengen der erwähnten beiden Lösungen von Kupfersulfat und Salpetersäure zu vermischen und dann noch die gleiche Raummenge destillierten Wassers hinzu-

[1] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 308. Der Apparat ist zu beziehen durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H.“, Berlin.

zugeben. Der angewandte Strom betrug im allgemeinen etwa 4 bis 5 Amp. und etwa 10 Volt. Nach Verlauf von annähernd einer Stunde wurde neue Salpetersäure hinzugegeben und die Elektrolyse unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure fortgesetzt, bis die Lösung nahezu neutral war.

Die Flüssigkeit, welche nunmehr Ammoniumsulfat enthielt, wurde in einen Exsiccator gegossen, dessen untere Hälfte aus Porzellan bestand und vor dem Versuch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt war. Die gut aufgeschliffene Glocke des Exsiccators war aus Glas und enthielt oben einen eingeschliffenen Vakuumhahn. Die Elektrolysenflüssigkeit wurde sodann mit überschüssigem gelöschtem Kalk versetzt. Schon vorher war auf den Boden des Gefäfses ein Glasdreifufs von entsprechender Höhe gebracht worden, der eine flache Platinschale mit reiner verdünnter Salzsäure trug. Sogleich nach dem Eintragen des gelöschten Kalkes wurde der Exsiccator verschlossen und schnell luftleer gepumpt. Die Vorrichtung blieb nunmehr sich selbst überlassen, bis sämtliches Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen war. Dann wurde die Platinschale in einen elektrisch geheizten Ofen mit geeigneter Abzugsvorrichtung gesetzt und die überschüssige Salzsäure und das Wasser verdampft. Das in der Schale zurückbleibende Ammoniumchlorid war an der Unterseite stets etwas gelblich gefärbt. Diese Färbung rührte jedoch nicht von Eisen her, da die Schale vor der Benutzung mehrfach mit käuflichem Chlorammonium zur Entfernung der im Platin häufig vorkommenden kleinen Eisenmengen auf Rotglut erhitzt worden war, sondern dürfte wohl eher der Einwirkung des Salzes auf das Platin selbst zuzuschreiben sein.

Zur weiteren Reinigung wurde sodann die Verbindung noch mehrfach in Quarz sublimiert. Von dem so gewonnenen reinsten Präparat endlich wurden die zur Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffes erforderlichen Analysen durch Überführung in Silberchlorid unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln ausgeführt, wie sie von Richards und Wells[1] gelegentlich ihrer Untersuchung über das Atomgewicht des Natriums bei der Analyse des Natriumchlorids beschrieben worden sind. Über diese endgültigen Versuche wird von anderer Seite im Zusammenhange berichtet werden.

[1] *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 56.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Professor Richards sowie Herrn Dr. Stähler für ihre stets gern gewährte Unterstützung bei diesen Versuchen, Herrn Geheimrat E. Fischer sowie der Direktion des Kgl. Materialprüfungsamtes für die Erlaubnis zur Teilnahme an diesen Arbeiten meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Chem. Laboratorium der Universität Berlin und Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1908.

Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektroanalyse.

Von

F. A. Gooch und F. B. Beyer.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Metall oder ein Oxyd auf der Elektrode abgeschieden und später mit Erfolg bei dem gewöhnlichen Verfahren der elektrolytischen Analyse behandelt werden kann, hängt davon ab, dafs man Bedingungen findet, unter denen die Niederschläge kompakt und festhaftend sind. Um solche Niederschläge zu erhalten, macht man bei den neueren Schnellverfahren Anwendung von rotierenden Elektroden,[2] von Apparaten, bei denen die entwickelten oder eingeleitete Gase die Flüssigkeit rühren,[3] oder man benutzt die rührende Wirkung eines Magnetfeldes.[4]

Die Anwendung dieser Verfahren ist jedoch auf solche Fälle beschränkt, wo die erreichbaren Bedingungen und die Natur des Verfahrens derart sind, dafs die Niederschläge ohne Materialverluste auf der Elektrode weiter behandelt und ausgewaschen werden können. Offenbar kann der Umfang der Versuchsbedingungen und der Verfahren sehr weit ausgedehnt werden, wenn man Mittel findet, auch mehr oder weniger lose haftende elektrolytische Niederschläge leicht und sicher zu handhaben. Der Hauptzweck der Vorrichtungen, die hier beschrieben werden sollen, und bei denen der Filtertiegel von Platin oder Porzellan für die Anwendung in elektrolytischen Zellen anwendbar gemacht ist, besteht in der Behandlung solcher Niederschläge.

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] V. Klobukow, *Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **33**, 473. — Gooch u. Medway, *Amer. Journ. Sc.* **15**, 320; *Z. anorg. Chem.* **35**, 414. — Exner, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25**, 876.

[3] Levoir, *Zeitschr. analyt. Chem.* **28**, 63. — Richards, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 530.

[4] Frary, *Z. f. Elektrochem.* **13**, 308; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29**, 1592.

Erstes Verfahren.

Fig. 1 zeigt eine passende Form des Apparates für die Anwendung bei der Elektroanalyse. Der Tiegel selbst (*A*), der in der gewöhnlichen Weise mit einer Asbestschicht (*a*) bedeckt ist, dient als Elektrode (*e*), deren Oberfläche durch eine Schicht von Platinblechstücken (*b*), welche im Tiegel liegen und seine Wände berühren, sehr vergröfsert ist. Die Verbindung zwischen Untersatz und Tiegel erfolgt wasserdicht durch ein dünnes Gummiband (*F*). Der Inhalt

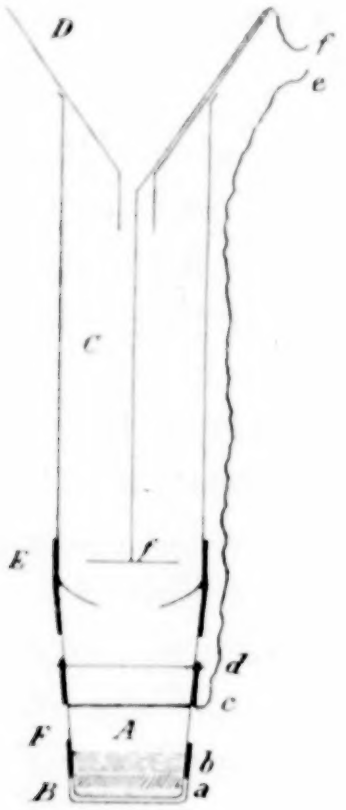


Fig. 1.

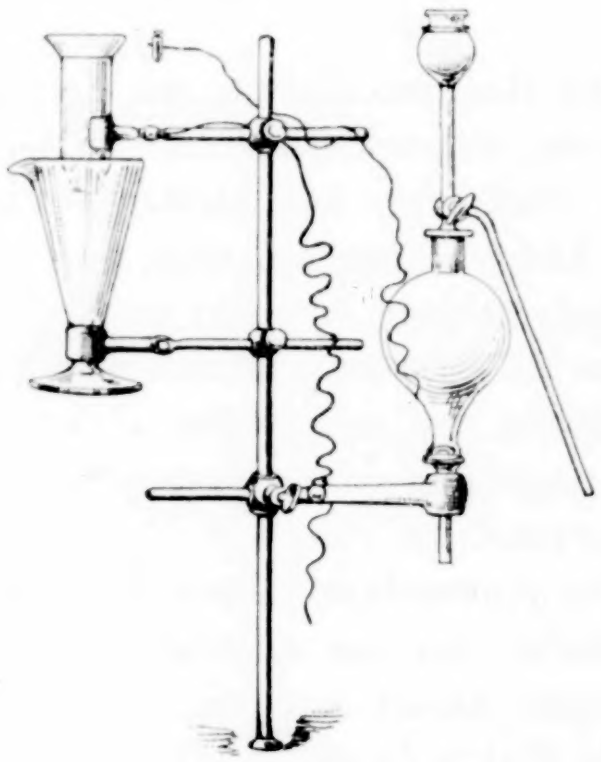


Fig. 2.

der Zelle wird dadurch auf eine geeignete Gröfse gebracht, dafs man an den Tiegel mit Hilfe eines festschliefsenden dünnen Gummibandes (*E*) eine Glaskammer (*C*) ansetzt, die man leicht aus einem weiten kurzen Reagenzrohr herstellen kann. Die zweite Elektrode (*f*) wird von oben durch einen Glastrichter (*D*) eingeführt, der das Verspritzen der Flüssigkeit während der Elektrolyse verhindert und in die Glaskammer hineinreicht. Die von einer Klammer gehaltene Elektrolysierzelle kann durch Eintauchen in Kühlwasser kalt gehalten werden, wie Fig. 2 zeigt.

Die elektrische Verbindung mit dem Tiegel wird hergestellt durch ein Platindreieck (*c*), das in der gezeichneten Weise gebogen ist und gegen die äufseren Wände des Tiegels durch ein Gummiband (*d*) gehalten wird. In Fig. 2 ist links der gebrauchsfertige Apparat dargestellt.

Bei der Verwendung des Apparates wird der mit Asbest und Platinblechschnitzeln beschickte Tiegel mit seinem Untersatz bedeckt, geglüht und gewogen; sodann wird die Glaskammer, deren weites Gummiband umgeschlagen ist, auf den Tiegel gesetzt, und hierauf die Gummiverbindung über den letzten geklappt. Die anderen Vorrichtungen werden in der beschriebenen Weise hergestellt. Nach dem Einfüllen des Elektrolyten beginnt man mit der Elektrolyse und wenn man nach hinreichender Zeit die Beendigung derselben annehmen kann, wird der Kühler entfernt und die Zelle zum Absaugen der Flüssigkeit hergerichtet. Wenn das Verfahren derartig ist, dafs aus der Stromunterbrechung vor Entfernung der Flüssigkeit kein Schaden entstehen kann, wird die obere Elektrode und der Trichter ausgewaschen und entfernt, der Untersatz mit der Gummiverbindung abgestreift und der Apparat auf einen Filtrierkolben gesetzt, wie bei der gewöhnlichen Filtration. Die Flüssigkeit wird dann durch die Filterschicht in die Flasche gesaugt, die Zelle ausgewaschen und von dem Tiegel entfernt, worauf man den Niederschlag auswaschen kann. Tiegel und Inhalt werden getrocknet und

Tabelle 1.

Erstes Verfahren: Elektrolyse mit Filtration nach Stromunterbrechung.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.0538	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1283	0.1290 [1]	+0.0007
2	0.0510	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1276	0.1282 [1]	+0.0006
3	0.5009	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1276	0.1279 [1]	+0.0003
4	0.5005	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1275	0.1277 [1]	+0.0002
5	0.5047	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1285	0.1286 [1]	+0.0001
6	0.5039	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1283	0.1285 [1]	+0.0002
7	0.5030	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1281	0.1282 [2]	+0.0001

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern.

[2] Spur Kupfer in den Waschwässern.

gewogen; die Gewichtszunahme entspricht natürlich dem Gewicht des Niederschlages.

In Tabelle 1 sind die Einzelheiten von Versuchen angeführt, die zur Prüfung von Form und Wirkungsweise des Apparates angestellt wurden. Als Elektrolyt diente stark angesäuerte Kupfersulfatlösung. Die Abscheidung fand in der angegebenen Zeit statt und in jedem Falle gab das ganze Filtrat mit Ferrocyankalium keine Reaktion mehr. Apparat und Niederschlag wurden zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Man bemerkte, dafs, obwohl das Filtrat kein Kupfer enthielt, in den Waschwässern bisweilen Spuren davon sich zeigten. Wenn das Filtrat nach Behandlung mit Kaliumferrocyanid stehen blieb, färbte es sich schnell blau und diese Reaktion, die wahrscheinlich die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder Überschwefelsäure anzeigte, die sich bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gebildet haben konnten, legt es nahe, die Flüssigkeit so schnell wie möglich vom Niederschlag zu entfernen, nachdem der Strom unterbrochen ist. Bei den Versuchen 1 und 2 waren in dieser Beziehung keine entsprechenden Mafsnahmen getroffen, und es sind denn auch bei diesen Versuchen die Resultate etwas höher als bei den Versuchen 3—7, wo eine schnelle Entfernung der Flüssigkeit stattfand.

Offenbar ist das beschriebene Verfahren ziemlich schnell, leicht und genau ausführbar, aber die Notwendigkeit, die Flüssigkeit nach Aufhören des Stromes schnell zu entfernen, liegt auf der Hand.

Zweites Verfahren.

In Tabelle 2 sind die Resultate von Versuchen enthalten, die sich von den vorhergehenden nur dadurch unterscheiden, dafs die Flüssigkeit entfernt wurde, ohne dafs der Strom unterbrochen war. Bei diesen Versuchen wurde die Filtration in der Weise ausgeführt, dafs man den Kühler entfernte, Untersatz und Gummiverbindung vom Tiegel abstreifte, und schnell den rechts in Fig. 2 gezeichneten Filtrierapparat an deren Stelle brachte. Die Flüssigkeit wurde dann durch den Tiegel gesaugt und durch Waschwasser ersetzt, bis der Strom aus Mangel an einem Elektrolyten von selbst aufhörte. Der Apparat wurde zuerst mit Wasser und schliefslich mit Alkohol gewaschen und Tiegel mit Inhalt wurden 10 Minuten lang bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ergebnisse sind offenbar ausgezeichnet.

Tabelle 2.

Zweites Verfahren: Elektrolyse und Filtration ohne Unterbrechung des Stromes.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.5030	50	5	2 4	5 7	5 30	0.1281	0.1278 [2]	− 0.0003
2	0.5008	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1275	0.1275 [3]	0.0000
3	0.5024	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1280	0.1277 [2]	− 0.0003
4	0.5014	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1277	0.1276 [1]	− 0.0001
5	0.5018	50	5	2 4	5 7	5 40	0.1278	0.1278 [1]	0.0000

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

Drittes Verfahren.

Wenn ein Niederschlag so wenig haftend ist, dafs er durch die Flüssigkeit entfernt wird, so kann er auf der Filterschicht in dichtem Zustande gesammelt werden, indem man die Flüssigkeit kontinuierlich in die Vorlage absaugt und dann wieder in die Elektrolysierzelle bringt. Die Anordnung der Apparate für diesen Zweck ist in Fig. 3 dargestellt. Hier ruht die elektrolytische Zelle in dem Tiegelhalter, der auf einem Scheidetrichter befestigt ist, welcher als Vorlage dient und mit der Vacuumpumpe in Verbindung steht. Ein Hahn im Rohr des Tiegelhalters ist zweckmäfsig aber nicht notwendig.

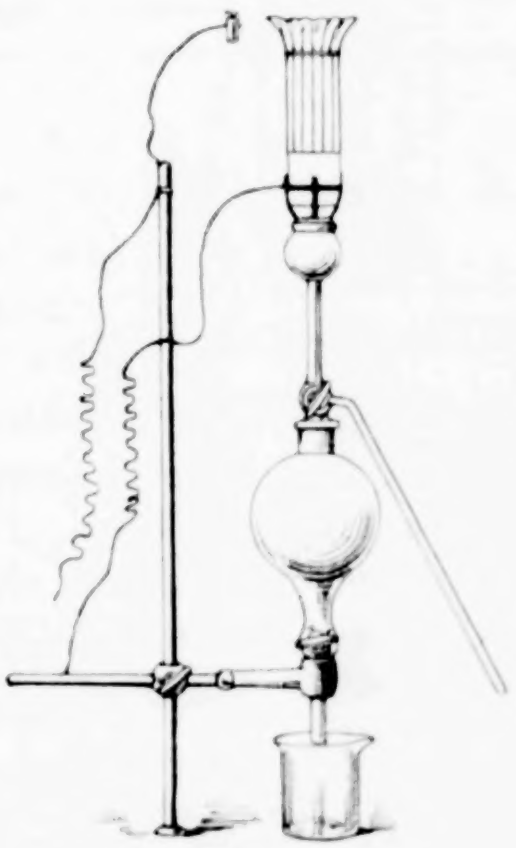


Fig. 3.

Die Benutzung des Apparates ist einfach. Zuerst wird der in der gewöhnlichen Weise mit einer Asbestschicht und Platinblechschnitzeln beschickte Tiegel an der Glaskammer befestigt; die Zelle wird in das Platindreieck gedrückt

und auf den Halter gesetzt. Dann bringt man den Trichter mit der Drahtelektrode an seinen Platz, füllt den Elektrolyten ein und schaltet den Strom ein. Nach Beginn der Elektrolyse wird die Flüssigkeit durch die Vakuumpumpe in regulierbarer Weise abgesaugt und fliefst in das Aufnahmegefäfs. Im allgemeinen wird, bevor noch die obere Elektrode von Flüssigkeit frei wird, der Hahn geschlossen, die Saugpumpe abgenommen und die Flüssigkeit aus der Vorlage entfernt und in die elektrolytische Zelle zurückgegossen. Hierauf setzt man die Pumpe wieder in Gang, öffnet den Hahn und beginnt wieder mit der Filtration.

Sollte der Niederschlag besonders lose sein, so kann er zusammengedrückt werden, indem man die Zelle vollständig unter der Wirkung der Saugpumpe trocken werden läfst. Der Elektrolyt wird so in Bewegung gehalten und lose Teilchen des Niederschlages werden auf der Filterschicht gesammelt. Von Zeit zu Zeit wird die Vorlage entleert und die Zelle wieder gefüllt. Nach Beendigung der Elektrolyse, die sich aus einer geeigneten Prüfung des Filtrates ergibt, wird die Flüssigkeit durch den Tiegel gesaugt und durch Wasser von oben ersetzt bis der Strom zu fliefsen aufhört. Die Elektroden werden abgenommen, das Glasrohr entfernt und das Waschen des Tiegels und seines Inhalts hinreichend lange fortgesetzt, wobei man dafür Sorge trägt, dafs bei schwammigen Nieder-

Tabelle 3.

Drittes Verfahren: Elektrolyse mit kontinuierlicher Filtration.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.5013	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1277	0.1280 [2]	+0.0003
2	0.5003	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1274	0.1276 [3]	+0.0002
3	0.5015	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1277	0.1279 [1]	+0.0002
4	0.5001	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1274	0.1274 [1]	0.0000
5	0.5041	50	5	2 4	5 7	5 20	0.1284	0.1285 [2]	+0.0001

[1] Kein Kupfer im Filtrat und den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

schlägen genügend Zeit bleibt, dafs absorbierte Materialien fortgesaugt werden. Tiegel und Inhalt werden wie gewöhnlich getrocknet, geglüht und gewogen. Diese Arbeitsweise wurde gleichfalls an der Elektrolyse von Kupfersulfat geprüft. Die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Resultate zeigen, dafs keine Schwierigkeit besteht, bei der kontinuierlichen Filtration während des Verfahrens genaue Resultate zu erhalten, und dafs die Zeit, die zur vollständigen Abscheidung erforderlich ist, etwas kürzer ausfällt, wenn die Flüssigkeit durch Filtration in Zirkulation erhalten wird.

Viertes Verfahren.

Eine weitere Ausführungsform des Apparates bei dem der Platinfiltertiegel durch einen Porzellanfiltertiegel ersetzt wird, ist in Fig. 4 dargestellt. Bei diesem Apparat ist es notwendig, die Verbindung mit der im Tiegel befindlichen Elektrode von oben herzustellen, und zwar geschieht dies durch eine Kette aus Platindraht, wie die Figur zeigt. Bei der Zusammensetzung und Anwendung des Apparates wird ein Platinblech mit feinen Löchern (*c*) auf den mit gröfseren Löchern versehenen Boden des Porzellantiegels (*A*) gelegt. Auf diese Platinscheibe kommt die Asbestschicht (*a*) in der gewöhnlichen Weise und auf dieser liegen Platinschnitzel (*b*) in einer Schicht von passender Dicke, welche wiederum von einer anderen gelochten Platinscheibe bedeckt sind; diese Scheibe ist mit einer Drahtkette (*e*) verbunden, die im Tiegel zusammengelegt werden kann. Dieser Apparat wird geglüht und gewogen und mit einer Kammer zur Aufnahme des Elektrolyten verbunden. Die andere Elektrode (*f*) in einen Trichter (*D*) wird in der gezeichneten Weise eingeführt. Der Apparat ist nur für die Anwendung der Methode der kontinuierlichen Filtration brauchbar und er wird genau so gehandhabt wie der Apparat des dritten Verfahrens. Die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

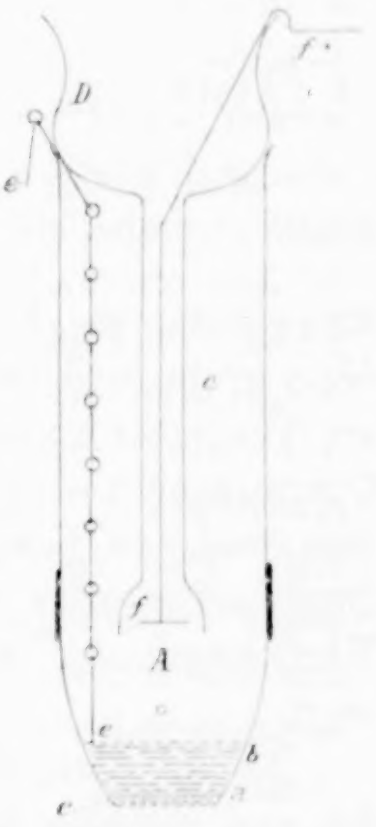


Fig. 4.

Mit all den beschriebenen Verfahren können ziemlich schnelle und genaue elektrolytische Bestimmungen ausgeführt werden ohne

Tabelle 4.

Viertes Verfahren: Elektrolyse und kontinuierliche Filtration unter Anwendung eines Porzellantiegels.

Nr.	$CuSO_4.5H_2O$ angew. in g	Vol. der Flüssigkeit in ccm	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Strom Amp.	Strom Volt	Zeit in Min.	Theoret. Wert für Cu in g	Gefund. Cu in g	Fehler in g
1	0.5025	50	5	2	6	5	0.1280	0.1277 [2]	−0.0003
				3	8	15			
				4	10	10			
2	0.5009	50	5	2	6	5	0.1276	0.1279 [1]	+0.0003
				3	8	15			
				4	10	15			
3	0.5025	50	5	2	6	5	0.1280	0.1278 [1]	−0.0002
				4	10	25			
4	0.5011	50	5	2	6	5	0.1276	0.1273 [2]	−0.0003
				4	10	25			
5	0.5013	50	5	2	6	5	0.1277	0.1276 [2]	−0.0001
				4	10	25			

[1] Kein Kupfer im Filtrat oder den Waschwässern. [2] Spur Kupfer im Filtrat. [3] Spur Kupfer in den Waschwässern.

Anwendung von Motoren oder von besonderen Rührapparaten, und ohne grofse und teure Platingeräte. Die Benutzung des Filtertiegels als Teil einer elektrolytischen Zelle ermöglicht die Ausnutzung von Operationen und Versuchsbedingungen, bei denen dem Niederschlag der Grad von Kompaktheit mangelt, der bei gewöhnlichen Elektrolysen erforderlich ist. Demnach ist zu hoffen, dafs durch diese Vorrichtung der Anwendungsbereich der Elektroanalyse erweitert wird.

Es ist klar, dafs bei dem ersten und dem zweiten Verfahren ein und derselbe Saugapparat zur Ausführung der Filtrationen für viele Zellen benutzt werden kann, so dafs mehrere Elektrolysen nacheinander begonnen und nebeneinander ausgeführt werden können ohne Zeitverlust für den Analytiker.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.

LXII.

Über Vanadin-Eisenlegierungen.

Von

R. Vogel und G. Tammann.

Mit 2 Figuren im Text.

Zur Aufklärung der Konstitution der Vanadin-Eisenlegierungen wurde ihr Zustandsdiagramm ausgearbeitet und ihre Struktur mikroskopisch untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fe-reicheren Legierungen diente ein aluminothermisch dargestelltes Ferrovanadin, das einer Analyse des Herrn Dr. Lautsch zufolge 72.9 % Fe und 26.8 % V enthielt. Auf der Abkühlungskurve dieser Legierung fand sich zwischen 1451 und 1441° ein Krystallisationsintervall, die Legierung ist demnach als Glied einer Reihe von Mischkrystallen aufzufassen, was durch die Struktur der Legierung, welche nur eine einzige Krystallart enthielt, bestätigt wird. Mit Hilfe dieser Legierung wurden die Fe-reicheren Legierungen durch Zusammenschmelzen mit Eisen in Porzellanröhren dargestellt und ihre Abkühlungskurven bestimmt. Die Darstellung der Legierungen mit höherem Vanadingehalt versuchten wir zunächst durch Zusammenschmelzen von Eisen und Vanadin. Als Ausgangsmaterial wurde Eisen verwandt, dessen Zusammensetzung früher[1] angegeben ist. Die Darstellung des Vanadins geschah auf aluminothermischem Wege. Vanadinsaures Ammonium von Kahlbaum wurde in einer Porzellanschale so lange auf etwa 250° erhitzt, bis aus dem gelbbraunen Produkt alles Ammoniak entwichen war; hierzu war etwa 10stündiges Erhitzen erforderlich. Erhöhte man die Temperatur noch weiter, so schmolz das sich bildende V_2O_5 und war dann schwierig von der Porzellanschale abzulösen. Beim Arbeiten mit

[1] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 387.

V_2O_5 ist Vorsicht zu empfehlen, da es scheint, als ob der eingeatmete V_2O_5-Staub Entzündung der Schleimhäute hervorruft. Zur aluminothermischen Reduktion wurden auf 50 g Metall berechnete Mengen von V_2O_5 und Aluminiumgries (5 % Al weniger als theoretisch erforderlich, um die Bildung einer Legierung von V und Al zu verhindern) innig gemengt und in hessischen Tiegeln abgebrannt. Die Reaktion verlief glatt innerhalb 2—3 Sekunden. Das Metall flofs dabei leicht zu einem einzigen Regulus zusammen, dessen Gewicht 60—75 % der möglichen Ausbeute betrug.

Eisen-Vanadin-Siliciumlegierungen.

Versuche, Legierungen mit mehr als etwa 30 % V durch Zusammenschmelzen von Eisen oder der 26.8 %igen Legierung mit Vanadin darzustellen, führten zu keinem Resultat, denn das Vanadin bedeckte sich leicht, auch im H-Strom, mit einer schwarzen Haut. Das Eisen schmolz leicht zusammen und löste nur wenig Vanadin, auch wenn man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Vanadins auf 1800—1900° steigerte. Infolgedessen wurden die Legierungen mit mehr als 30 % V durch aluminothermische Reduktion berechneter Gemische von Fe_2O_3 und V_2O_5 dargestellt.

Die Reaktion verlief auch hier stets glatt, ihre Geschwindigkeit verringerte sich mit abnehmendem Vanadingehalt der Legierungen und die Ausbeute hielt sich regelmäfsig in den Grenzen von 60—76 %. Die in ungeschützten hessischen Tiegeln hergestellten Legierungen sowie auch das Vanadin enthielten zwischen 6.03 und 8.93 % Silicium, welches während der Reduktion aus den Tiegelwandungen aufgenommen wurde. Aufserdem stellte sich heraus, dafs sich das berechnete Verhältnis von Eisen und Vanadin bei der Reaktion um durchschnittlich 8.5 % zugunsten des Eisens verschob. Die Legierungen bis zu 50 % V wurden in Porzellanröhren, die vanadinreicheren in Magnesiaröhren umgeschmolzen, und da die Schmelzen dünnflüssig waren und das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes wenig angriffen, so gelang es ohne besondere Schwierigkeiten ihre Abkühlungskurven zu bestimmen. Über 70 % V hinaus, wo die Temperatur von 1600° überschritten werden mufste und das Thermoelement infolge Weichwerdens des Porzellanschutzrohres nicht mehr zu brauchen war, wurde versucht, die Abkühlungskurven photometrisch mit Hilfe des Wanner-Pyrometers zu bestimmen. Bei einiger Übung gelingt es, ziemlich regelmäfsig verlaufende Abkühlungskurven zu

erhalten, auf denen die durch Krystallisation verursachten Wärmeeffekte deutlich wahrnehmbar waren, doch kommen natürlich auch grofse Einstellungsfehler bis 40° nicht selten vor. Die Bedingung, unter welcher die Angaben des Pyrometers allein streng richtig sind, dafs die zu untersuchende Strahlung die eines absolut schwarzen Körpers sei, ist hier nicht ganz erfüllt. Daher sind die wahren Temperaturen wohl noch etwas höher gewesen als die gemessenen. Dämpfe, welche die von der Oberfläche der Schmelze ausgesandte Strahlung hätten absorbieren können, wurden nicht wahrgenommen.

Die Legierungen mit 0—50% V wurden auf 1600°, die mit 50—100% V auf 1600—1900° erhitzt und die Abkühlungskurven von 1600° ab ab gewöhnlich bis etwa 1100° verfolgt. Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch

Tabelle 1.

V-	Fe-	Si-	Beginn	Ende	Umwandlung
Gehalt der Legierungen in Gewichtsprozenten			der Krystallisation in °		
*24.51	67.99	7.5	1393	1365	1120
29.13	63.37	7.5	1357	1335	1170
*33.76	58.74	7.5	1339	—	
38.38	54.12	7.5	1350	1335	
43.01	49.49	7.5	1367	1343	1170
47.63	44.87	7.5	1377	1351	1220
*52.26	40.24	7.5	1379	1371	
				Haltepunkte:	
56.88	35.62	7.5	1451	1365	
61.51	30.99	7.5	1524	1398	
80.01	12.49	7.5	1630	1340	
*92.50	—	7.5	1680	—	

* Analysiert.

dargestellt. Da die Vanadin-Eisenlegierungen, auf die sich Fig. 1 bezieht, durchweg 6—8% Silicium enthielten, so ist auch für die Konzentration V = 0 nicht der Schmelzpunkt des reinen Eisens, sondern der eines Silicium-Eisens mit 7.5% Silicium eingetragen; auf den fast konstanten Si-Gehalt ist auf der Konzentrationsachse keine Rücksicht genommen. Fig. 1 bezieht sich also auf eine Legierungsreihe von nahezu konstantem Si-Gehalt, oder wir haben es hier mit einem Schnitt durch das Dreistoffsystem Eisen-Vanadin-Silicium parallel der Eisen-Vanadinachse zu tun.

Das Verständnis der Vorgänge in diesem Schnitt wird wesentlich erleichtert, wenn wir das Resultat der Untersuchung der Si freien Eisen-Vanadinmischungen vorwegnehmen. Vanadin und Eisen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen und die Kurve des Beginnes der Krystallisation dieser Reihe von Mischkrystallen hat ein Minimum bei 32 % V. Durch Beimengung von Silicium wird dieses Minimum, wie man beim Vergleich von

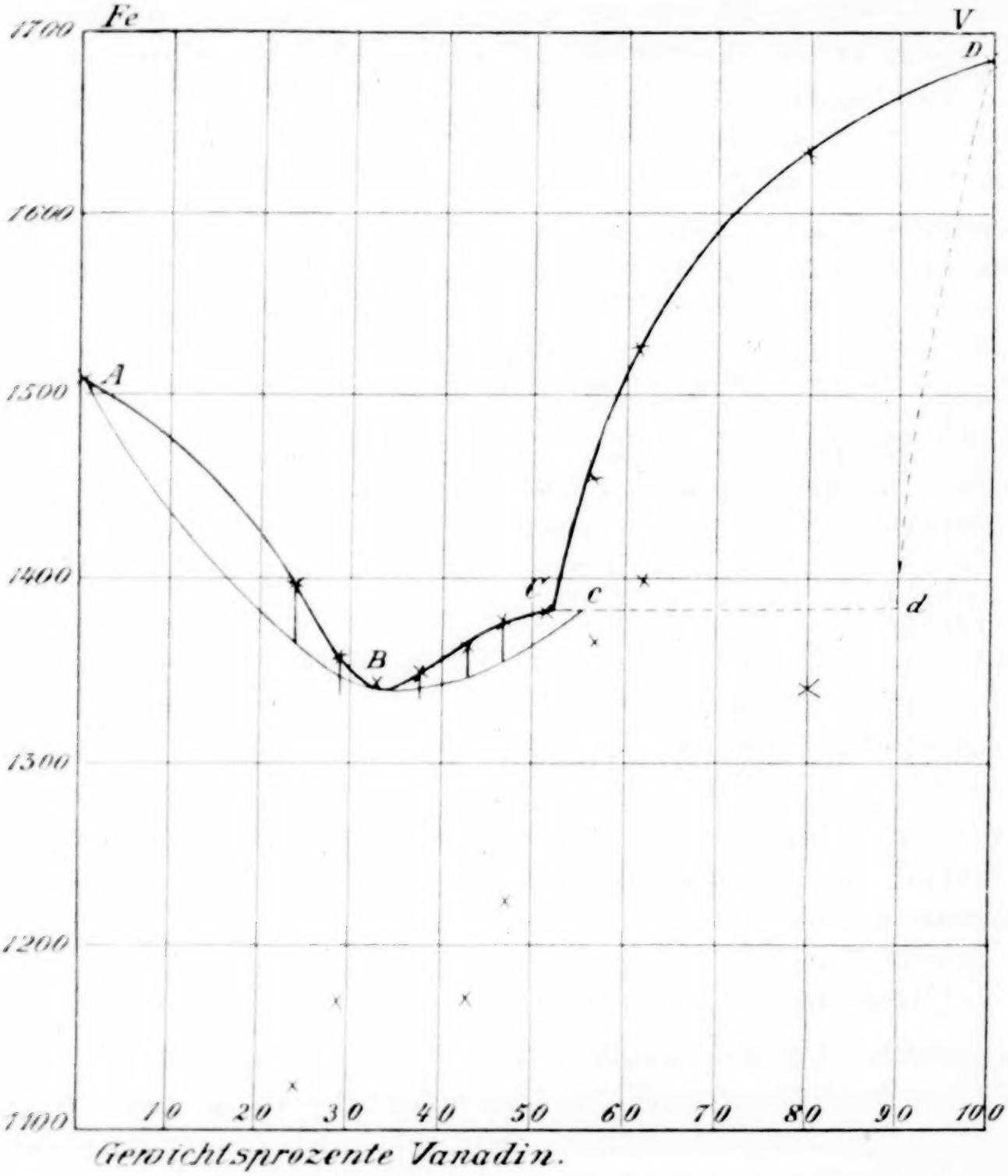


Fig. 1. Schmelzpunkte der Vanadin-Eisenlegierungen mit 7.5 % Silicium.

Fig. 1 und 2 sieht, zu tieferen Temperaturen verschoben. Aufserdem tritt bei 1380° eine Mischungslücke auf, welche von etwa 55 % bis vielleicht 90 % V reicht. Für diese Auffassung sprechen folgende Gründe:

1. Die von 1300° abgeschreckten Legierungen mit 20—50% V (V-ärmere Legierungen mit einem Si-Gehalt von 7.5% wurden nicht untersucht) bestehen aus unter sich homogenen Polyedern.[1] Es

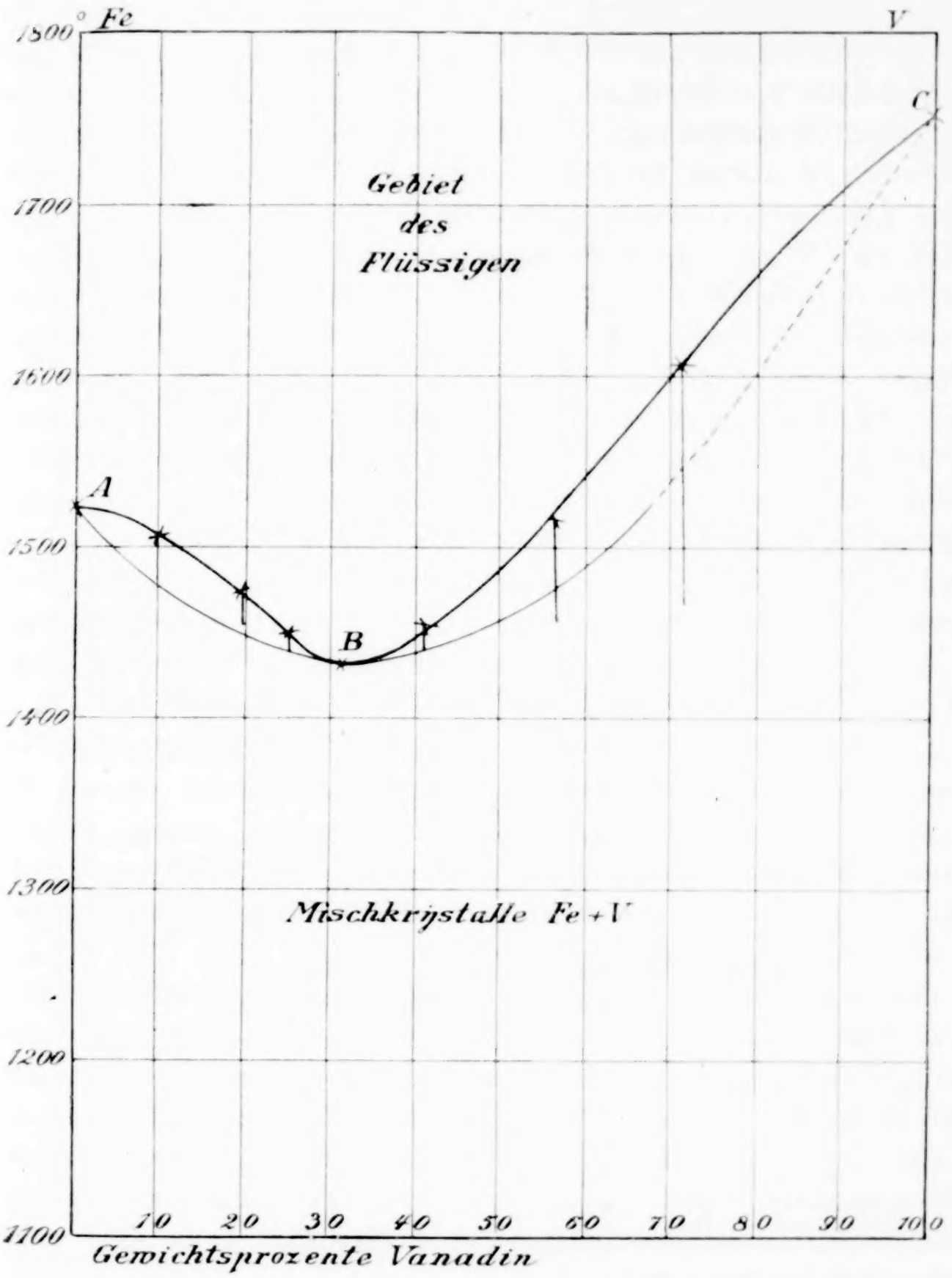


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Vanadin-Eisenlegierungen.

[1] Zur mikroskopischen Untersuchung geeignete Schliffe der Fe—V—Si-Legierungen wurden erhalten durch Schleifen der Legierungen auf Glas unter Verwendung von Seifenlösung und feinstem Schmirgel. Als Ätzmittel diente erhitztes Königswasser.

liegt also in diesem Konzentrationsgebiet eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen vor, worauf ja auch die thermischen Erscheinungen bei der Krystallisation der Schmelzen hindeuten.

2. beobachtet man in dem Gebiet von 55—80 % V zwei deutliche Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven. Der eine entspricht dem Beginn der Krystallisation auf der Kurve *CD* und der andere tritt ziemlich unregelmäfsig etwa bei der Temperatur der Horizontalen *Cd* ein. In diesem Gebiet enthalten die Legierungen auch nach dem Abschrecken zwei verschiedene Strukturelemente, welche wir wohl als die gesättigten Mischkrystalle *c* und *d* ansprechen können.

In den krystallisierten Legierungen mit 20—52 % V tritt zwischen 1100 und 1250° eine Umwandlung auf. Kühlt man diese Legierungen langsam ab, so werden sie mit Ausnahme der Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt B, welche 32 % V enthält, inhomogen. Auf den Abkühlungskurven konnte aber ein thermischer Effekt, der dieser Änderung der Struktur entspricht, nicht aufgefunden werden. Deshalb wurde die Temperatur der Strukturänderung für mehrere Legierungen durch Abschrecken von verschiedenen Temperaturen untersucht. Die auf thermischem Wege nicht auffindbare Temperatur der Umwandlung wurde in dieser Weise für vier Legierungen festgestellt. Ihre Temperaturen sind in Fig. 1 durch die Kreuze zwischen 1100 und 1250° bezeichnet. Über die Ursachen dieser Umwandlung könnten auf Grund unserer Beobachtungen verschiedene Vermutungen geäufsert werden. Eigentümlich ist es, dafs die Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt sowohl nach schneller als auch nach langsamer Abkühlung homogen bleibt, während sich in den Legierungen mit mehr oder weniger Vanadin bei langsamer Abkühlung eine Strukturänderung vollzieht. Das eine Ende der Mischungslücke haben wir in Fig. 1 zu etwa 55 % V angenommen, weil bei dieser Konzentration die Kurve des Endes der Krystallisation die Horizontale *Cd* schneidet. Für die Lage des anderen Endes der Mischungslücke *d* haben wir keinerlei Anhaltspunkte. Doch dafs auch siliciumhaltiges Vanadin im krystallisierten Zustande Eisen aufzunehmen vermag, ist ja sehr wahrscheinlich.

Schliefslich sei bemerkt, dafs die aluminothermisch dargestellten Si-haltigen Legierungen beim Umschmelzen ihre Struktur nicht veränderten und sich auch betreffs der Umwandlung zwischen 1100 und 1250° genau so verhalten wie die Legierungen nach dem Umschmelzen.

Eisen-Vanadinlegierungen.

Nahezu siliciumfreie Legierungen erhielten wir auf aluminothermischem Wege, wenn der Tiegel, in welchem die Reaktion stattfand, mit einer Fütterung aus „geschmolzener" Magnesia (von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt) versehen wurde. Die Magnesia wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und die Fütterung langsam an der Luft trocknen gelassen, da sie bei raschem Trocknen leicht rissig wird.

Zufolge Analyse betrug der Siliciumgehalt der Legierungen jetzt nur noch durchschnittlich 1%. Vermutlich rührt der Si-Gehalt von Verunreinigungen der zur Fütterung der Tiegel verwandten Magnesia her, in welcher nicht unerhebliche Mengen von Kieselsäure und Schwefel vorhanden waren. Daher dürfte die Magnesia usta, obwohl die mit ihr hergestellte Fütterung leicht abbröckelt und rissig wird, wegen ihrer gröfseren Reinheit vorzuziehen sein. Das Umschmelzen und die Aufnahme der Abkühlungskurven war bei diesen Legierungen wesentlich schwieriger als bei den stark Si-haltigen Legierungen, da jene Schmelzen weniger dünnflüssig waren und die einzelnen Metallstücke schwer zu einem einheitlichen Regulus zusammenflossen.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind aus Tabelle 2 und Fig. 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

V-Gehalt der Legierungen in Gewichtsprozente	Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °
0	Smp. von Eisen 1525	
10	1509	1479
20	1475	1458
26.8	1451	1441
*31.5	1435	—
41.5	1458	1444
*51.5	1503	1460
56.5	1517	1465
*71.5	1603	?
*100	Smp. von Vanadin 1750	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation $A\,B\,C$ hat ein ausgeprägtes Minimum. Von dem Minimum B steigt die Schmelzkurve ziemlich geradlinig zum reinen Vanadin. Der Schmelzpunkt des Vanadins, welcher gewöhnlich zu 1680° angenommen wird, wurde

durch Aufnahme der Abkühlungskurve des geschmolzenen Vanadins auf photometrischem Wege bestimmt. Hierzu wurde die Temperatur auf 1950° gesteigert; wiederholte Versuche ergaben regelmäfsig einen deutlichen Helligkeitshaltepunkt von 50 Sek. Zeitdauer zwischen 1700 und 1800°. Das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen ergibt $1750 \pm 30°$. Da auch dieses Vanadin zufolge der Analyse 1.21 % Si enthielt, so ist dieser Wert für den Schmelzpunkt von Vanadin wahrscheinlich etwas zu niedrig. Vanadin schmilzt also höher als bisher angenommen wurde. Vermutlich enthielt das bei den früheren Schmelzpunktsbestimmungen verwandte Vanadin gröfsere Mengen Silicium oder andere Beimengungen. Aufserdem trat auf den Abkühlungskurven des Vanadins, und zwar nur auf denen des Vanadins bei etwa 1650° ein zweiter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei wiederholtem Umschmelzen desselben Regulus sehr deutlich zunahm. Die Ursache dieses Haltepunktes dürfte daher wohl durch Lösung der Substanz des Magnesiaschmelzrohres oder durch die Aufnahme von Oxyden oder Nitriden bedingt sein. Für diese Annahme spricht auch die Veränderung, welche die Struktur des Vanadins bei wiederholtem Erhitzen über die Schmelztemperatur erleidet. Während man vor dem Umschmelzen auf der geätzten Schlifffläche des Vanadins nur grofse Polygone, getrennt durch feine dunkle Linien erblickt, gewahrt man nach dem Schmelzen, besonders nach den Rändern des Schliffes zu ein zweites Strukturelement, das sich beim Ätzen mit HNO_3 schwarz färbt.

Alle Vanadinstahle krystallisieren ihren Abkühlungskurven zufolge mit Ausnahme der niedrigst schmelzenden Legierung mit 32 % V, welche bei einer Temperatur vollständig krystallisiert, in Temperaturintervallen und bestehen demnach aus einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen. Eisen und Vanadin sind also sowohl in flüssigem als auch in festem Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur[1] der Vanadinstahle wird dieser Befund im allgemeinen die aus der 26.8 % V enthaltenden Legierung hergestellten V-ärmeren Legierungen bestanden durchweg aus unter sich fast homogenen Polyedern. Auch dle aluminnthermisch hergestellten Legierungen mit mehr als 30 % V hatten diese Struktur, nur ausnahmsweise zeigten sich

[1] Die Herstellung der Schliffe bereitet im Gegensatz zu den zuerst dargestellten stark Si-haltigen Legierungen keinerlei Schwierigkeiten. Die Schlifflächen liefsen sich leicht mit HNO_3 ätzen.

zwischen den Trennungslinien der Polygone verschwindende fremde Beimengungen. Nach dem Umschmelzen der aluminothermisch hergestellten Legierungen im Magnesiarohr trat hauptsächlich an der Rinde der Legierungen zwischen grofsen homogenen Krystallen ein Strukturelement von eutektischen Gefüge auf, welches sich wahrscheinlich entweder durch Aufnahme von Kohle oder von Oxyden gebilden hatte.

Die Vanadinstahle weisen glänzende grobkrystallinische Bruchflächen auf und sind mit Ausnahme der sehr Fe-reichen hart und ziemlich spröde, lassen sich jedoch noch feilen und etwas hämmern ohne zu zerspringen. Ein Siliciumgehalt von 7.5% steigert die Härte und Sprödigkeit soweit, dafs sie sich nicht mehr bearbeiten lassen und beim Hämmern wie Glas zerspringen. Gleichzeitig erhöht sich ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Die nahezu Si-freien Legierungen werden von HNO_3 leicht angegriffen, die mit 7.5% Si nur von erhitztem Königswasser. Die Umwandlungen des reinen Eisens sind schon bei einer Legierung mit 10% V, deren Abkühlungskurve bis 500° verfolgt wurde, thermisch nicht mehr nachweisbar.

Dafs Eisen und Vanadin eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, wird gewifs jedem auffallen, der an die Mendelejeffsche oder Lothar Meyersche Anordnung der Elemente denkt. Diese Anordnungen bringen aber die Elemente verschiedener natürlicher Gruppen im engeren Sinn durcheinander. Orientiert man sich über die Stellung von Eisen und Vanadin in einer Anordnung, welche besondere Rücksicht auf die natürlichen Gruppen im engeren Sinne nimmt, indem sie wie die Staigmüllersche Anordnung nur die Elemente je einer natürlichen Gruppe zusammenstellt, so kommen die natürlichen Gruppen im engeren Sinn der Elemente mit hohem Schmelzpunkt in die Mitte des periodischen Systemes zu stehen, wie die folgende Anordnung zeigt.

Si							
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag
	Ta	W		Os	Ir	Pt	Au

Wir wissen, dafs Eisen mit Kobalt und Nickel, mit Mangan und Chrom[1] lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden; dafs das

[1] Die aluminothermisch dargestellten Legierungen, Treitschke und Tammann, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 402.

dem Cr benachbarte Vanadin ebenfalls mit Eisen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bildet, ist hiernach nicht mehr auffallend, da ja sowohl Titan als auch Silicium, welche dem Eisen noch ferner stehen, mit krystallisiertem Eisen, wenn auch nicht in allen Verhältnissen so doch begrenzte Reihen von Mischkrystallen bilden. Die Tatsache, dafs die Elemente vom Titan (exkl.) bis zum Kupfer (exkl.) in obiger Anordnung mit dem Eisen lückenlose Reihen von Mischkrystallen bilden, hat ihren Grund wohl nicht darin, dafs diese Elemente einander chemisch besonders nahe stehend, also gleich konstituiert sind, sondern ist wohl auf die hohe Schmelztemperatur dieser Elemente zurückzuführen.[1]

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 446.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien.[1]

Von

F. Willy Hinrichsen.

Mit 3 Figuren im Text.

Bei der Analyse von Mineralien wird im allgemeinen der Aufschluſs der Silicate durch Flufssäure in Gegenwart von Schwefelsäure bewirkt. Dieses Verfahren mufs angewendet werden, wenn es sich um die Bestimmung von Alkalien handelt, mithin Aufschliefsen mit Natriumkaliumcarbonat nicht angängig ist. Gelegentlich einer gröfseren Untersuchung über den Tonerdegehalt feuerfester Steine stellte sich heraus, dafs beim Abrauchen des Materiales mit Schwefelsäure-Flufssäure niedrigere Zahlen für den Aluminiumgehalt bei der üblichen Fällung mit Ammoniak erhalten wurden als nach Aufschluſs mit Natrium-Kaliumcarbonat. Da dieses Ergebnis in allen Fällen erzielt wurde, entstand die Frage, worauf die Verluste an Tonerde im Falle des Aufschlusses mit Flufssäure zurückzuführen wären.

Zuerst wurde die Annahme geprüft, ob etwa Aluminiumfluorid, das sich aus der Flufssäure und Tonerde anfänglich gebildet haben konnte, an sich flüchtig sei. Zu diesem Zwecke wurden von einer Lösung von Aluminiumsulfat 20 ccm, die einer Menge von 0.1575 g Al_2O_3 entsprachen, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Aluminiumhydroxyd mit 5 ccm einer 40%igen Flufssäure zur Trockne eingedampft und auf dem Gebläse geglüht. Im Versuch 3 und 4h wurden zunächst wieder 20 ccm der Aluminiumsulfatlösung für sich zur Trockne verdampft und die Tonerde geglüht, sodann zu der geglühten Tonerde 5 ccm Flufssäure hinzugefügt, eingedampft und wieder geglüht.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

[1] Abdruck aus den Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Grofs-Lichterfelde-West 1907.

Tabelle 1.

Flüchtigkeit von Aluminiumfluorid.

Nr. des Versuchs	Behandlungsweise	Angew. Menge in g	Gef. Menge in g	Verlust in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	Gefälltes Aluminiumhydroxyd + HFl eingedampft u. geglüht	0.1575	0.1528	0.0047	3.0
2	desgl. zweimal wiederholt	0.1575	0.1514	0.0061	3.9
3	Geglühte Tonerde behandelt wie oben	0.1575	0.1545	0.0030	1.9
4	desgl. zweimal wiederholt	0.1575	0.1543	0.0032	1.9

Aus den Versuchen ergibt sich, dafs stets Abnahmen zu bemerken waren. Die Verluste an Aluminium waren etwas gröfser bei Anwendung von gefälltem Hydroxyd als von geglühtem, da bei letzterem Bildung von Fluorid durch Einwirkung der Flufssäure nur in geringerem Mafse vor sich ging. Das Glühen der Tiegel erfolgte bei aufgelegtem Deckel. An den Wänden der Tiegel befand sich nach dem Glühen ein weifser Beschlag von Tonerde, der wohl durch Sublimation des Fluorids und nachherige Umsetzung mit dem Sauerstoff der Luft entstanden war. Das Aluminiumfluorid ist demnach tatsächlich bei den angewandten Wärmegraden etwas flüchtig. Jedoch sind die hierdurch bedingten Verluste, die bei aufgelegtem Deckel höchstens gegen 4% des Wertes betragen, keineswegs ausreichend, um die grofsen Unterschiede zu erklären, die erfahrungsgemäfs zwischen den nach dem Schwefelsäure-Flufssäure-Verfahren und den durch Aufschlufs mit Alkalicarbonaten erhaltenen Zahlen bestehen. Denn hier handelte es sich in einzelnen Fällen um Minderbeträge bis zu 30% des Wertes der angewandten Tonerde. Es mufste demnach noch eine andere Fehlerquelle vorhanden sein.

Hierfür lagen Andeutungen vor in der Beobachtung, dafs es aufserordentlich schwierig ist, aus dem Gemisch des Materiales mit Schwefelsäure und Flufssäure die letztere vollständig zu entfernen. Selbst wenn die Erhitzung längere Zeit so stark vorgenommen wurde, dafs reichlich Dämpfe von Schwefeltrioxyd entwichen, blieben noch gewisse Mengen der an sich so flüchtigen Flufssäure zurück. Denn wenn man nach dem Abkühlen etwas Wasser hinzufügte und von neuem erhitzte, trat stets noch Ätzung eines über den Tiegel gebrachten Uhrglases ein. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, dafs möglicherweise beim nachherigen Fällen des Aluminiums

mit Ammoniak sich Ammoniumfluorid bilden könnte, welches vielleicht die quantitative Fällung der Tonerde verhindern könnte gemäfs der Gleichung:

(1) $$Al(OH)_3 + 3NH_4Fl = AlFl_3 + 3NH_4OH.$$

Es müfste demnach bei der Fällung des Aluminiums durch Ammoniumhydroxyd bei Gegenwart von Fluorionen ein Gleichgewicht sich einstellen, das in folgender Gleichung seinen Ausdruck fände:

(2) $$AlFl_3 + 3NH_4OH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3NH_4Fl.$$

Es wäre also hier eine ähnliche Reaktion anzunehmen wie bei der Fällung des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorionen. Bekanntlich verläuft auch dieser Vorgang nie quantitativ; bei genügendem Überschufs von Chlorammonium findet vielmehr überhaupt keine Fällung von Magnesiumhydroxyd mehr statt. Die Ähnlichkeit beider Reaktionen folgt ohne weiteres aus dem Vergleich der obenstehenden Formel (2) mit der Gleichung (3) für das Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid und Ammoniumhydroxyd:

(3) $$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Um diese Annahme zu prüfen, wurden zunächst Versuche darüber angestellt, ob überhaupt gemäfs Gleichung (1) die Gegenwart von Ammoniumfluorid die quantitative Fällung der Tonerde zu verhindern vermag.

Zu diesem Zweck wurden je 20 ccm einer Lösung von Aluminiumsulfat von bestimmtem Gehalt auf Zusatz wechselnder Mengen von Ammoniumfluorid mit Ammoniak versetzt, bis eben Blaufärbung zugesetzter Lackmustinktur eintrat. Das Fluorammonium war durch Neutralisieren von reiner Flufssäure mit reinem Ammoniak, Einengen in einer Platinschale, Ausfällen mit Alkohol und Trocknen bei 105° dargestellt. Es wurde stets soviel Wasser hinzugefügt, dafs die Gesamtflüssigkeitsmenge in allen Fällen 75 ccm betrug. Die Lösung wurde aufgekocht, das gefällte Aluminiumhydroxyd abfiltriert und auf dem Gebläse scharf geglüht.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

(S. Tabelle 2, S. 86.)

20 ccm der Lösung von schwefelsaurer Tonerde ergaben einen Gehalt von 0.1575 g Al_2O_3 (Lösung I).

Tabelle 2.

Einflufs von Fluorammonium auf die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak.

Nr. des Versuchs	Bezeichnung der Lösung	Angew. Menge Al_2O_3 in g	Zugesetzte Menge NH_4Fl in g	Gefundene Menge Al_2O_3 in g	Verlust in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	I	0.1575	0	0.1575	0	0
2	I	0.1575	0.001	0.1576	0	0
3	I	0.1575	0.010	0.1574	0.0001	0.1
4	I	0.1575	0.100	0.1554	0.0021	1.33
5	II	0.1566	0	0.1566	0	0
6	II	0.1566	0.100	0.1550	0.0016	1.02
7	II	0.1566	0.200	0.1358	0.0208	13.28
8	II	0.1566	0.300	0.0900	0.0666	42.40
9	II	0.1566	0.400	0.0636	0.0930	52.62
10	II	0.1566	0.450	0.0224	0.1342	85.69
11	II	0.1566	0.600	0	0.1566	100

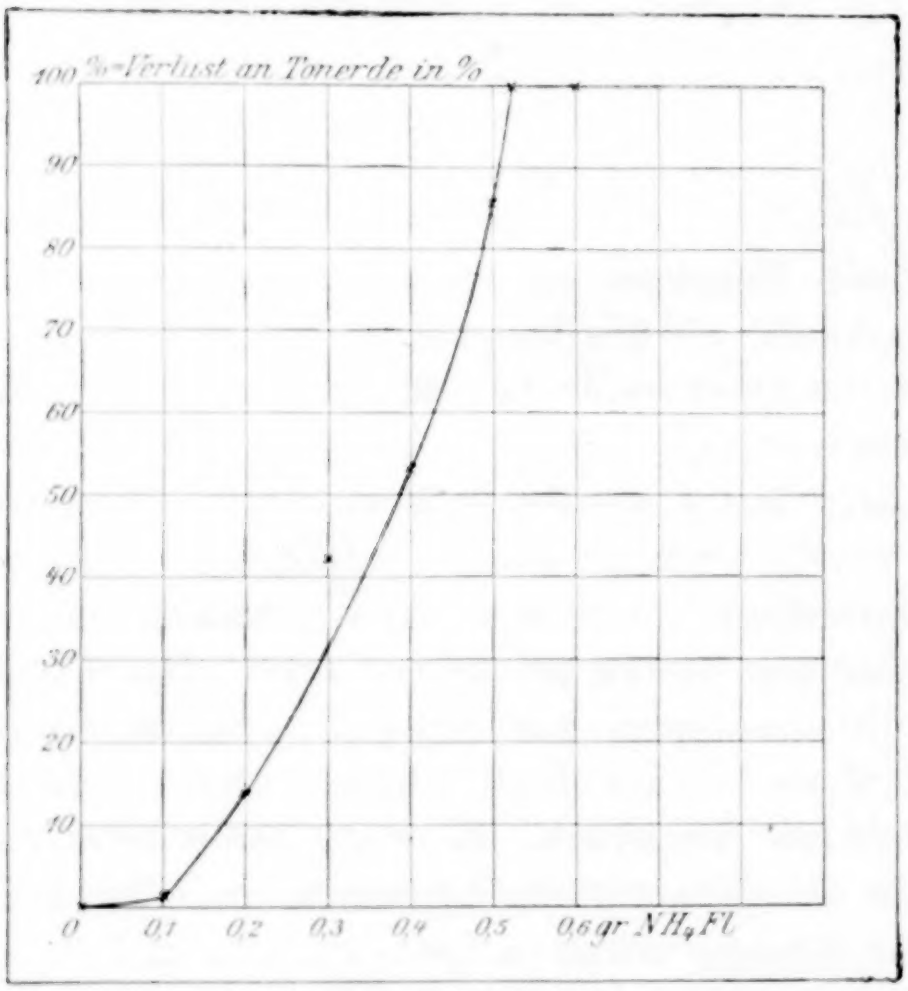


Fig. 1.

In einer neuen Lösung von Aluminiumsulfat entsprachen 20 ccm einem Gehalt von 0.1566 g Al_2O_3 (Lösung II).

Trägt man den Verlust, ausgedrückt in Prozenten der angewandten Tonerde, als Ordinate, die Menge des zugesetzten Ammo-

niumfluorids in Grammen als Abszisse ein, so gelangt man zu beifolgendem Schaubild (Fig. 1).

Aus dem Verlauf der Schaulinie, welche die Abhängigkeit der Tonerdefällung von dem Gehalt der Lösung an Ammoniumfluorid darstellt, folgt, dafs bei der angewandten Lösung II 100% Verlust eintritt, d. h. also überhaupt kein Aluminiumhydroxyd mehr durch Ammoniak gefällt wird, wenn die Menge des zugesetzten Ammoniumfluorids etwa 0.5 g beträgt. Tatsächlich wurde bei etwas gröfseren Mengen Fluorammonium durch Ammoniak in der Wärme kein Niederschlag mehr erzeugt. In der Kälte scheidet sich dagegen ein krystallinischer Bodensatz ab, der sich beim Erwärmen wieder löst. Die Krystalle bestehen anscheinend aus einem Doppelsalz von Aluminium- und Ammoniumfluorid $(NH_4)_3\ AlFl_6$, dessen Zusammensetzung also dem Kryolith Na_3AlFl_6 entspricht.

Die Analyse der Krystalle ergab:

Al_2O_3: 25.7% und NH_4: 28.3%, während sich aus der Formel $(NH_4)_3\ AlFl_6$ berechnet:

Al_2O_3: 26.13% und NH_4: 27.71%. Die kleinen Unterschiede dürften durch die Anwesenheit geringer Mengen Ammoniumfluorid bedingt sein.

Die Bildung dieses Doppelsalzes beeinträchtigt die Genauigkeit der vorher angegebenen Bestimmungen des Tonerdeverlustes bei Gegenwart von Fluorammonium, da während des Filtrierens beim Abkühlen der Lösung sich auf dem Filter ebenfalls kleine Mengen der Verbindung abscheiden, die beim Auswaschen mit heifsem Wasser schwer zu entfernen sind oder sich vielleicht hierbei zersetzen, so dafs später mehr Aluminiumoxyd gefunden wird, der Verlust also kleiner ist, als dem wirklichen Gleichgewicht zwischen Aluminiumhydroxyd und Ammoniumfluorid entspricht, denn, wie bereits erwähnt, wandelt sich Aluminiumfluorid beim Glühen in Oxyd um. Aus diesem Grunde können die in Tabelle 2 zusammengestellten, ohne besondere Vorsichtsmafsregeln erhaltenen Werte zumal bei höheren Fluorammoniumzusätzen leicht etwas zu niedrig ausgefallen sein.

Um den Verlauf der Schaulinie für die Abhängigkeit des Tonerdeverlustes von der zugesetzten Menge Ammoniumfluorid sicher zu stellen, wurde daher noch eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Zur Verwendung gelangten je 20 ccm einer neuen Aluminiumsulfatlösung (III), deren Gehalt 0.1398 g Al_2O_3 in 20 ccm betrug. Nach dem Verdünnen auf 50 ccm und Zugabe der abgewogenen

Menge Ammoniumfluorid wurde mit einigen Tropfen Rosolsäure als Indikator versetzt und Ammoniak hinzugefügt, bis eben der Farbumschlag in rosa eintrat. Sodann wurde aufgekocht und möglichst heifs filtriert, um die Abscheidung des Doppelsalzes nach Möglichkeit einzuschränken. Der bei Gegenwart von Ammoniumfluorid erhaltene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ist nicht schleimig und läfst sich daher bedeutend leichter und schneller filtrieren, als dies sonst der Fall ist. Der Niederschlag wurde zur vollständigen Entfernung des Doppelsalzes mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet und scharf geglüht.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Einflufs von Fluorammonium auf die Fällung von Tonerde.

Nr. des Versuchs	Angew. Menge Al_2O_2 in g	Zugesetzte Menge NH_4Fl in g	Gefundene Menge Al_2O_3 in g	Verlust an Al_2O_3 in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	0.1398	0	0.1398	0	0
2	0.1398	0.100	0.1378	0.0020	1.4
3	0.1398	0.200	0.1312	0.0086	6.1
4	0.1398	0.250	0.1179	0.0219	15.7
5	0.1398	0.300	0.0910	0.0488	34.9
6	0.1398	0.400	0.0302	0.1096	78.4
7	0.1398	0.450	0.0256	0.1142	81.7
8	0.1398	0.500	0.0167	0.1231	88.5
9	0.1398	0.550	0.0024	0.1374	98.2
10	0.1398	0.600	0	0.1398	100

Trägt man wieder die in Prozenten der angewandten Tonerde berechneten Verluste als Ordinaten, die Fluorammoniumzusätze als Abszissen ein, so erhält man das beifolgende Schaubild (Fig. 2). Die Kurve setzt sich deutlich aus zwei verschiedenen Teilen zusammen. Der Knickpunkt liegt bei einem Zusatz von etwa 0.33 g Fluorammonium. Es müssen demnach in der Lösung zwei Vorgänge verlaufen. Nach dem oben Gesagten liegt die Annahme nahe, dafs vielleicht hierbei die Doppelsalzbildung von Einflufs ist. Während bei dem ersten Teile der Schaulinie AB in der Lösung nur Aluminiumfluorid, Ammoniak und ihre Ionen und Umsetzungsprodukte miteinander im Gleichgewicht stehen, tritt bei höheren Ammoniumfluoridgehalten als neue Phase das Doppelsalz an Stelle

des Aluminiumfluorids. Hierfür scheint zu sprechen, dafs der Knickpunkt bei etwa 0.33 g Fluorammonium liegt, während sich bei dem gegebenen Gehalt der Lösung an Aluminiumoxyd für das molekulare Verhältnis $AlFl_3 : 3\,NH_4Fl$ 0.305 g NH_4Fl berechnet.

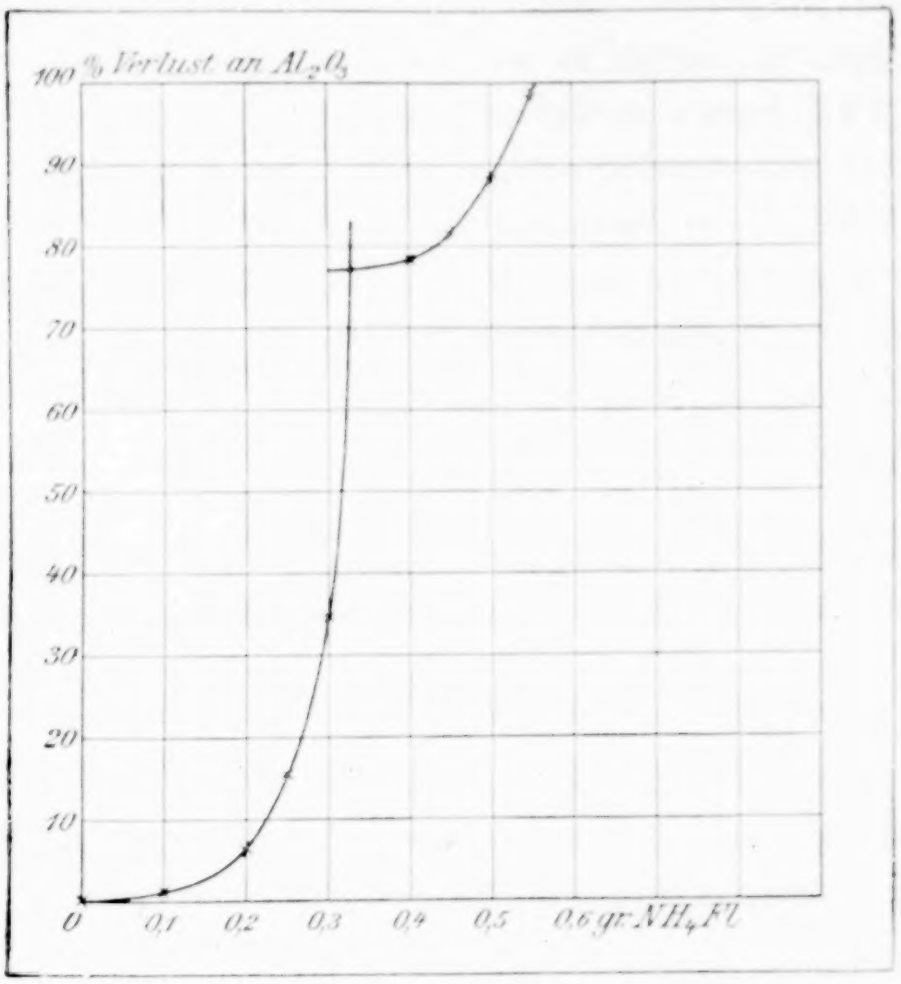


Fig. 2.

Für die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse sind Untersuchungen über die bei der Doppelsalzbildung auftretenden Gleichgewichte sowie über die Umsetzung gemäfs der Gleichung

$$Al(OH)_3 + NH_4Fl \rightleftarrows AlFl_3 + 3\,NH_4OH$$

erforderlich. Wie bereits erwähnt, sind derartige Untersuchungen an dem System Magnesiumhydroxyd-Ammoniumsalz bereits durchgeführt worden. Lovén,[1] der zuerst auf diese Frage einging, konnte zeigen, dafs die nach dem Massenwirkungsgesetz zu berechnende Gröfse K bei der Umsetzung von Magnesiumnitrat, -chlorid, -sulfocyanat, -acetat und -sulfat befriedigende Konstanz aufwies. Die Konstante K berechnet sich unter Berücksichtigung der Dissoziations- und Löslichkeitsverhältnisse auf folgende Weise:

Für die Reaktion $MgCl_2 + 2\,NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$ kommt in Betracht, dafs in verdünnter Lösung das Magnesiumsalz

[1] *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 404.

annähernd vollständig in die Ionen gespalten ist, während das Ammoniak als schwache Base nur eine geringe Menge OH'-Ionen abgibt. Die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds wird durch das entstehende Chlorammonium noch mehr zurückgedrängt. Für die Fällung der Magnesia mufs nun das „Löslichkeitsprodukt" des Magnesiumhydroxyds, d. h. das Produkt der Konzentrationen der Mg''- und $(OH)'$-Ionen in der gesättigten Lösung, $L = [Mg''] \cdot [OH']^2$, das konstant ist, überschritten sein. Bei genügender Menge von NH_4'-Ionen kann die Dissoziation des Ammoniaks so weit verringert werden, dafs die Konzentration der Hydroxylionen überhaupt nicht mehr ausreicht, Magnesiumhydroxyd zu fällen.

Für das Ammoniumhydroxydgleichgewicht ergibt sich die Gleichung

$$[NH_4'] \cdot [OH'] = k \cdot [NH_4OH], \tag{4}$$

worin k die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bezeichnet. Aus der Formel für das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds folgt:

$$[Mg''] \cdot [OH']^2 = K. \tag{5}$$

Unter der Annahme vollständiger Spaltung des gelösten Magnesiumhydroxyds auch in gesättigter Lösung ergibt sich, dafs die Konzentration der Hydroxylionen doppelt so grofs sein mufs wie die der Mg''-Ionen, da auf jedes Mg''-Ion $2OH'$-Ionen sich bilden. Bezeichnen wir die Konzentration $[Mg'']$ mit C, so folgt aus Gleichung (5):

$$C \cdot (2\,C)^2 = K \quad \text{oder}$$

$$[Mg''] [OH']^2 = 4\,C^3. \tag{6}$$

Setzen wir den aus Gleichung (4) erhaltenen Wert $[OH'] = k \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4']}$ in Gleichung (6) ein, so ergibt sich:

$$[Mg''] \left(\frac{k \cdot [NH_4OH]}{[NH_4 \cdot]} \right)^2 = 4\ C^3, \text{ also}$$

$$C = \sqrt[3]{\frac{[Mg'']}{4} \left(\frac{k \cdot [NH_4OH]}{[NH_4 \cdot]} \right)^2}. \tag{7}$$

Herz und Muhs[1] haben dasselbe Gleichgewicht von der anderen Seite her zu erreichen gesucht, indem sie getrocknetes Magnesiumhydroxyd mit bestimmten Mengen von Ammoniumsalzen schüttelten

[1] *Z. anorg. Chem.* **38** (1904), 138.

und das gebildete freie Ammoniak durch Titration ermittelten. Auch hier zeigte sich für die nach ähnlichen Überlegungen wie vorher aus dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gröfse $\frac{[Mg^{\cdot\cdot}]^3}{[NH_4^{\cdot}]^2} = K$ befriedigende Konstanz.

Bei der Übertragung dieser Grundlagen auf den Fall des Aluminiumfluorid-Ammoniakgleichgewichtes ergibt sich zunächst, dafs die vorher angeführten Analysen nicht ohne weiteres für die Berechnung verwertbar sind, da sich stets auch Ammoniumsulfat in der Lösung befand, das ebenfalls auf das Gleichgewicht von Einflufs sein mufs. Aufserdem werden die Erscheinungen hier durch das Auftreten eines Doppelsalzes, möglicherweise auch durch hydrolytische Vorgänge verwickelter. Es müssen daher zunächst die Umsetzungen zwischen Aluminiumfluorid und Ammoniak sowie von Aluminiumhydroxyd und Ammoniumfluorid unter einfachsten Versuchsbedingungen sowie endlich die Bildungsverhältnisse des Doppelsalzes $(NH_4)_3\,AlFl_6$ eingehend untersucht werden. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Eine Folgerung aus den Ergebnissen von Lovén sowie von Herz und Muhs ist, dafs alle Ammoniumsalze die Fällung von Magnesiumhydroxyd beeinträchtigen müssen, da ja die Dissoziationsverminderung des Ammoniumhydroxyds ausschliefslich durch die NH_4-Ionen bewirkt wird, während sie von der Natur der Anionen nur insofern abhängt, als die Dissoziationsgrade der betreffenden Ammoniumsalze voneinander abweichen. Um diese Frage auch im Falle des Aluminiums zu prüfen, wurden Fällungen der Tonerde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie vorher auf Zusatz von 0.6 g und 1 g Ammoniumchlorid ausgeführt. Es ergab sich in beiden Fällen der theoretische Wert, ein Verlust trat also hier nicht ein. Daraus folgt, dafs der Vorgang der Fällungsverhinderung der Tonerde durch Fluorammonium eine besondere Eigenschaft des Fluorids darstellt. Ähnliche Verhältnisse mögen bei den entsprechenden Umsetzungen der Mangan-, Cadmium- und Zinksalze vorliegen. Bei diesen fand nämlich Herz,[1] dafs für die Umsetzungen der Hydroxyde mit Ammoniumsalzen ebenfalls die nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Gröfsen keine Konstanten waren, so dafs auch hier Nebenreaktionen den einfachen Vorgang zu verschleiern scheinen. Herz selbst zieht bereits die Möglichkeit

[1] *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 243; **22** (1900), 297; **23** (1900), 222; **24** (1900), 123.

des Auftretens komplexer Ionen in derartigen Lösungen zur Erklärung der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz heran.[1] Die weitere Verfolgung dieser Erscheinungen beansprucht ein erhebliches theoretisches Interesse.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt mit Sicherheit, dafs durch die Gegenwart von Fluorionen die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak beeinträchtigt oder sogar ganz verhindert werden kann. Es erhebt sich nun die Frage, ob denn tatsächlich im Laufe der Analyse die Bildung von Fluorammonium in so hohem Mafse zu erfolgen vermag, dafs bei der Aluminiumbestimmung in Silicaten nach dem Aufschlufs mit Flufssäure-Schwefelsäure erhebliche Fehler

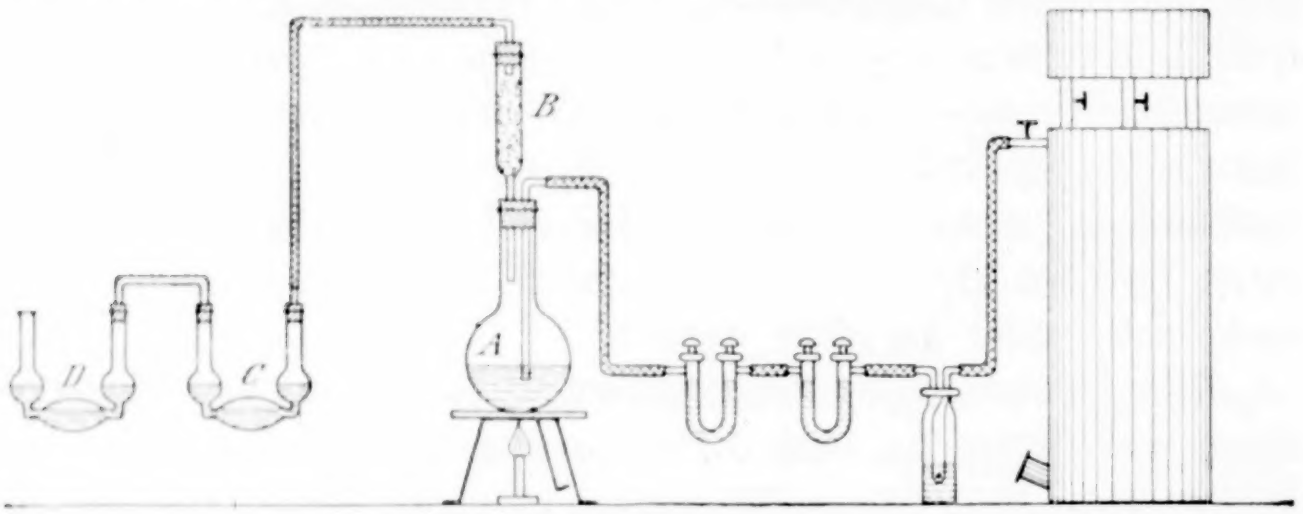


Fig. 3.

entstehen können. Da nach den früheren Versuchen bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Ammoniumfluorid nur geringfügige Verluste bewirkt werden (s. Tabelle 2, Versuche 1—4), müfsten die von der Schwefelsäure zurückgehaltenen Mengen Flufssäure schon recht erheblich sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde ein Gemisch von Schwefelsäure und Flufssäure auf Zusatz wechselnder Mengen von Tonerde bis zur Entwickelung von weifsen Schwefeltrioxyddämpfen erhitzt, und in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Fluorgehalt ermittelt. Zu diesem Zwecke diente eine Versuchsanordnung, die sich bei früherer Gelegenheit zum Nachweis des Fluors in den Aachener Thermalquellen als geeignet erwiesen hatte und an anderer Stelle veröffentlicht worden ist.[2] Die Vorrichtung ist in der beifolgenden Fig. 3 wiedergegeben.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 249.

[2] N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, Über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 2609.

Das Verfahren gründet sich auf die Bildung von Siliciumfluorid beim Zusammenbringen von Fluoriden mit Schwefelsäure und Kieselsäure. In dem Kolben *A* befindet sich gut getrocknete amorphe Kieselsäure und konzentrierte Schwefelsäure, die vorher zur Entfernung von Feuchtigkeit bis zur Entwickelung weifser Dämpfe erhitzt war. Der vollständige Ausschlufs jeder Spur Wasser ist für das Gelingen des Versuches notwendig, da sonst das entstehende Siliciumfluorid bereits in dem Kolben durch die Feuchtigkeit unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Das Fluorsilicium wird in einem trockenen Luftstrom durch das Röhrchen *B* geleitet, in welchem sich trockene Glaswolle befindet und das zum Zurückhalten etwa mitgerissener Schwefelsäuredämpfe dient. In dem U-Röhrchen *C* erfolgt die Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser. Bei vorsichtig geleiteter Zersetzung findet die Reaktion vollständig im Röhrchen *C* statt, so dafs in dem ebenfalls mit Wasser gefüllten U-Röhrchen *D* keine Abscheidung von Kieselsäurehydrat mehr erfolgt. Der Inhalt der Röhrchen *C* und *D* wird in ein Becherglas von Jenenser Glas gespült und sofort titriert.

Die Titration der gemäfs der Gleichung

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,H_2SiFl_6 \qquad (8)$$

gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure erfolgt am besten in der Wärme mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Der Vorgang spielt sich dann nach der folgenden Gleichung[1] ab:

$$H_2SiFl_6 + 6\,NaOH = 6\,NaFl + Si(OH)_4 + 2\,H_2O, \qquad (9)$$

indem die Kieselfluorwasserstoffsäure sich hydrolytisch in Flufssäure und Kieselsäure spaltet. Diese Dissoziation verläuft bei Zimmerwärme nur allmählich, dagegen schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Die als Nebenprodukt entstehende Kieselsäure stört wegen ihres geringen Ionisationsgrades nicht bei der Titration.

Zur Ausführung der Versuche wurde ein Gemisch von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm 40%iger Flufssäure mit wechselnden Mengen Tonerde im Platintiegel bis zum Entweichen weifser Dämpfe erhitzt und darauf zu geglühter amorpher Kieselsäure, die sich im Kolben *A* befand, hinzugegeben. Die gefundene Kieselfluorwasserstoffsäure ist in der folgenden Zusammenstellung sogleich auf Fluor umgerechnet.

[1] N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, l. c. S. 2610; s. a. Schucht und Möller, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3693.

Tabelle 4.

Zurückhalten von Flufssäure durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Tonerde.

Nr. des Versuchs	Zu 10 ccm HFl und 2 ccm H_2SO_4 zugesetzte Menge Tonerde in g	Verbrauchte $^1/_{10}$ n. NaOH in ccm	Zurückgehaltenes Fluor in g
1	0	0	0
2	0.0477	2.4	0.0048
3	0.0477	0.2	0.0005
4	0.0636	7.4	0.0148
5	0.0795	1.2	0.0024
6	0.0954	32.3	0.0650
7	0.1034	16.4	0.0328
8	0.1113	10.3	0.0206
9	0.1590	37.0	0.0740
10	0.3180	67.5	0.135

Bemerkenswert ist zunächst, dafs bei vollständiger Abwesenheit von Tonerde überhaupt keine Flufssäure durch konzentrierte Schwefelsäure zurückgehalten wird. Mit zunehmendem Tonerdegehalt steigt die Menge des zurückgehaltenen Fluors im allgemeinen an. Bei einer Tonerdemenge von etwa 0.3 g, die dem analytisch häufig vorkommenden Gehalte von 30% Al_2O_3 in z. B. feuerfesten Steinen bei einer Einwage von 1 g entspricht, wird schon mehr als 0.1 g Fluor zurückgehalten. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak würde also hier bereits 0.2—0.3 g Fluorammonium entstehen, das nach Tabelle 2 und 3 schon erhebliche Verluste an Tonerde bedingen kann.

Das Zurückhalten des Fluorwasserstoffes durch die Schwefelsäure bei Gegenwart von Tonerde findet vermutlich seine Erklärung in der Bildung von schwer zersetzbarem Aluminiumfluorid. Da diese Verbindung, wie aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen folgt, etwas flüchtig ist, findet sich meist an den Wänden des Tiegels ein weifser Beschlag, der aus Fluorid oder bei starkem Erhitzen der Wände des Tiegels aus Oxyd besteht. Hieraus folgt, dafs die zurückgehaltene Menge des Fluors sehr wesentlich von der Art der Erhitzung beim Aufschlufs abhängt. Bei allseitigem gleichmäfsigen Erhitzen, z. B. im Trockenturm, wo also auch die Wände stark erhitzt wurden, mithin etwa sublimierendes Aluminiumfluorid sich sogleich in Oxyd umwandelte, bleibt eine geringere Menge des Fluors zurück, der Verlust bei der Fällung des Aluminiums mit

Ammoniak ist also kleiner, als beim unmittelbaren Erwärmen auf freier Flamme. Auf diese Eigenschaft ist es auch zurückzuführen, dafs die Werte der Tabelle 4 so wenig gleichmäfsig ausfielen, da es nicht möglich war, die Erhitzung auf freier Flamme in allen Fällen gleichmäfsig zu gestalten. Hierzu kommt, dafs es nicht angängig war, den Inhalt der Tiegel quantitativ in den Kolben *A* überzuführen, da diese Handhabung sehr schnell ausgeführt werden mufste, um das Anziehen von Feuchtigkeit durch die konzentrierte Schwefelsäure zu vermeiden. Die tatsächlich vorhandenen Fluormengen werden daher im allgemeinen noch gröfser sein als die gefundenen, somit noch gröfsere Verluste an Tonerde bei der Fällung als Hydroxyd bewirken.

Zur Bestätigung dieser Anschauung wurden noch die folgenden Versuche ausgeführt. Je 1 g Aluminiumsulfat (von 15.96% Al_2O_3) wurde 1. unmittelbar, 2. nach Versetzen mit 10 ccm Flufssäure und 2 ccm Schwefelsäure und Erhitzen auf freier Flamme bis zum Entweichen von weifsen Dämpfen, 3. ebenso behandelt, jedoch im Trockenturm erhitzt, 4. desgl., aber zur Trockne eingedampft, schwach geglüht und mit etwas Schwefelsäure aufgenommen — mit Ammoniak gefällt und die Tonerde geglüht und gewogen. Folgende Zahlen wurden erhalten.

Tabelle 5.

Einflufs der Erhitzungsart auf die Fällung der Tonerde.

Nr. des Versuchs	Angew. Tonerde in g	Behandlungsweise	Gef. Tonerde in g	Verlust an Tonerde in g	Verlust in % der angew. Tonerde
1	0.1596	unmittelbar mit Ammoniak gefällt	0.1596	0	0
2	0.1596	desgl. nach Erhitzen mit H_2SO_4 und HFl auf freier Flamme	0.1356	0.0240	14.3
3	0.1596	desgl. nach Erhitzen im Luftbade	0.1568	0.0028	1.7
4	0.1596	desgl. nach Eindampfen zur Trockne und schwachem Glühen	0.1596	0	0

Hieraus ergibt sich, dafs bei vollständigem Eindampfen der Lösung und schwachem Glühen kein Fluor mehr zurückgehalten, mithin der richtige Wert für den Tonerdegehalt erreicht wird. Bei nicht vollständigem Eindampfen wird hingegen stets eine gewisse

Menge Fluorwasserstoff zurückgehalten, die erhebliche Fehler in der Analyse bei der Fällung des Aluminiums bedingen kann. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs bei vielen Analysen von Mineralien unrichtige Zahlen für den Tonerdegehalt angegeben worden sind. Dafs trotzdem diese Fehler nicht früher bemerkt wurden, dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs der „Verlust“ an Tonerde in der Alkalibestimmung wieder als zu hoher Wert zum Vorschein kam, somit die Analyse auf 100% stimmende Zahlen ergeben konnte, da das Atomgewicht des Aluminiums sehr nahe an dem des Natriums und zwischen denen des Natriums und Kaliums liegt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich im allgemeinen, das Abrauchen eines Silicates mit Schwefelsäure und Flufssäure auf die Bestimmung der Alkalien zu beschränken, hierbei stets bis zur Trockne einzudampfen, schwach zu glühen und die Alkalien in dem wässerigen Auszuge des Rückstandes zu bestimmen. Für die Ermittelung des Aluminiumgehaltes, zumal bei Gegenwart von Titan, das ja in den weitaus meisten Fällen neben Tonerde in Silicaten vorhanden ist, dürfte also gewöhnlich eine andere Art des Aufschlusses, z. B. mit Kaliumnatriumcarbonat, vorzuziehen sein.

Zusammenfassung.

1. Die Fällung von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks wird durch die Gegenwart von Fluor beeinträchtigt, der Verlust kann bis zu 100% betragen.

2. Konzentrierte Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Tonerde Flufssäure zurückzuhalten. Mit steigendem Tonerdegehalt nimmt die Menge des vermutlich als Aluminiumfluorid gebundenen Fluors zu.

3. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak bildet sich in diesem Falle Fluorammonium, welches auf Aluminiumhydroxyd im Sinne der Gleichung

$$Al(OH)_3 + 3\,NH_4Fl \rightleftarrows AlFl_3 + 3\,NH_4OH$$

lösend wirkt. Die eingehende Untersuchung dieses Vorganges vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus ist durch das Auftreten eines Doppelsalzes $(NH_4)_3AlFl_6$ erschwert. Diese Frage bedarf noch einer weiteren Prüfung.

4. Die Nichtberücksichtigung der erwähnten Einflüsse auf die

Alumiumbestimmung kann zumal bei der Analyse von Mineralien häufig erhebliche Fehler bedingt haben.

5. Die Fällung der Tonerde mit Ammoniak nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Flufssäure führt nur zu richtigen Ergebnissen, wenn die Flüssigkeit vorher zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Überführung von etwa entstandenem Aluminiumfluorid in Oxyd schwach geglüht wird.

Kgl. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1908.

Beiträge zur Kenntnis der Silicate VIII.

Über Alkalisilicate.

Von

Eduard Jordis.

I.

Bei meiner letzten Veröffentlichung[1] über Alkalisilicate ist mir entgangen, dafs Herr Mylius auf dem internationalen Kongrefs in Rom[2] einen Vortrag über Wasserglas gehalten hat. Seine früher mit E. Groschuff[3] gemachten Beobachtungen über die verschiedenen Zustände der Kieselsäureanions konnte er an Wassergläsern bestätigen, bei denen er ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete, wie meine Schüler[4] und ich. Im Eiweifs fand er ein ähnliches, doch scheinbar schärferes Reagens, wie wir im Ammoniak, um die Zustände des Anions zu unterscheiden und konnte mit demselben feststellen, dafs die α-Form der Kieselsäure mit der Zeit freiwillig, schnell aber in der Wärme, in die β-Form übergeht. Dies erklärt die Unterschiede, die wir bei unseren Reaktionen beobachteten, je nachdem wir vom Wasserglas ausgingen, oder Kieselsäure in der Kälte oder Wärme in Natronlauge lösten, auch wenn wir dabei immer das Verhältnis $2\,Na : 1\,SiO_2$ einhielten.

Durch diese Beobachtungen ist also nunmehr sichergestellt, dafs man nicht nur auf die analytische Zusammensetzung von Alkalisilicaten zu achten hat, sondern auch den Zustand des Anions feststellen mufs, weil analytisch identische Lösungen sich im Anion unterscheiden. Ferner ist bewiesen, dafs Alkalisilicate eine Reihe anderer Stoffe, z. B. Eisen, Thonerde, Kalk und ähnliches, ver-

[1] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 296—319.

[2] *Ber.*, II. Sekt. (1906), 677—686.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 116—125.

[4] Dissertationen Erlangen, Ludwig 1905, Hennis 1906.

mutlich als Doppelsilicate, in gewissen Mengen zu lösen vermögen, die beim Verdünnen der Silicatlösung und besonders beim Erwärmen unlöslich werden und flockig ausfallen. Dabei mufs die Veränderung des Anions eine Rolle spielen.

II.

Am Schlusse der erwähnten Abhandlung besprach ich Versuche zur Darstellung krystallisierter Kaliumsilicate, die zu einem Sirup führten, der nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im November 1907 Krusten auszuscheiden begann. Dieselben bestanden aus plattenförmigen Krystallen mit gerader Auslöschung, die aber so dünn sind, dafs sie nicht ohne Zertrümmerung auf einen Objektträger gebracht werden können. Doch zeigen sie ähnliche Formen, wie die Platten von $Na_2SiO_3.6H_2O$ und scheinbar auch die unsymmetrische Ausbildung der Enden.

Der mit Krystallen durchsetzte Sirup wurde in einen Trichter mit Siebplatte gegossen; im Exsiccator lief der zähe Sirup allmählich aber unvollkommen ab. Der Krystallbrei wurde im Exsiccator mehrfach auf frische Tonteller übertragen, die den Sirup aufsogen; schliefslich hinterblieb eine trockene aber klebende Masse, die analysiert wurde. Eine weitere Reinigung ist auf einfachem Wege unmöglich, weil die Krystallmasse ungemein hygroskopisch ist, so dafs sie während der Handhabung zerfliefst. Die Analyse ergab:

a) 1.2170 g : 0.1404 g = 11.53 % SiO_2; 1.0856 g KCl = 56.39 % K_2O,
b) 1.0600 g : 0.1255 g = 11.84 „ SiO_2; 0.9437 g KCl = 56.26 „ K_2O.

Differenz zu 100 %: a) 32.08; b) 31.90 %, angenommen als H_2O.

a) 3.13 K_2O : 1 SiO_2 : 9.32 H_2O,
b) 3.04 K_2O : 1 SiO_2 : 9.04 H_2O.

Man kann somit vielleicht ein Doppelsalz der Formel: $K_4SiO_4.2KOH.8H_2O$ vermuten, doch sind zur Entscheidung erst weitere Untersuchungen abzuwarten. Die Masse ist in absolutem Alkohol leicht löslich; der Alkohol wird, wie mit Kalilauge, braun.

Das Wesentliche der Beobachtung liegt darin: 1. dafs es entgegen den Literaturnachrichten doch krystallisierte Kaliumsilicate gibt, deren Darstellung nur wegen der Zerfliefslichkeit sehr unbequem ist, und 2. dafs hier ein scheinbar Orthosilicat aus wässeriger Lösung erhalten wurde, wenn man bei diesem konzentrierten Sirup überhaupt noch von einer solchen sprechen kann.

III.

Bei Versuchen, die Schmelzpunktskurven des Systems NaOH + SiO_2 aufzunehmen, bei denen ich zu einer NaOH-Schmelze steigende Mengen SiO_2 gab, entstanden bei einem Verhältnis von 8 NaOH : 1 SiO_2 in der Schmelze grofse glasklare Krystallblätter, die sich ziemlich gut aus der dunklen Schmelze herausfischen liefsen.

Diese Versuche führe ich mit Mitteln aus, die mir die Jubiläumsstiftung gewährt hat und die zugleich auch meinen anderen Arbeiten zustatten kommen; ich möchte der Stiftung auch hier meinen Dank aussprechen.

Bei diesen Schmelzversuchen, die, um genau mefsbare Temperaturen zu haben, in elektrischen Tiegelöfen von Heräus ausgeführt werden, machte auch ich[1] die Beobachtung, dafs die Silbertiegel von der geschmolzenen Natronlauge stark angegriffen werden, indem diese Silber in der Hitze löst, das sich beim Erkalten wieder ausscheidet und als Schlamm zu Boden sinkt. Um die Menge des gelösten Silbers festzustellen, wurde ein Teil der Schmelze, die sich bei 300° C klar abgesetzt hatte, abgegossen. Nach dem Erkalten bildete sie eine weifslich graue Masse, die in wenig Wasser unter Abscheidung eines bräunlichen voluminösen Körpers zerfliefst. Die Flüssigkeit wurde zu 500 ccm aufgefüllt, wonach dieser Körper unter starker Volumverminderung schwarz wird. Das Alkali wurde titrimetrisch, das Silber als AgCl gravimetrisch bestimmt und gefunden:

0.0155 g Ag; 44.366 g NaOH, also

1.296×10^{-4} Ag : 1 NaOH.

Gibt man zu der silberhaltigen Schmelze Kieselsäure, so entsteht ein bräunlicher Schlamm, scheinbar ein Silbersilicat, der sich bei keiner Temperatur löst. Diese kieselsäurehaltige Schmelze greift nun den Silbertiegel nicht mehr an. In der Hitze ist sie dunkel gefärbt, langsam erkaltet ist sie weifs.

Setzt man steigende Mengen SiO_2 $^1/_{10}$ molekelweise zu, so entstehen in den Schmelzen zuerst feine Nadeln, die aber auch von der Seite gesehene Platten sein können, bei gröfserem Zusatze daneben stark lichtbrechende, glänzende Prismen, vielleicht Karbonat, endlich die erwähnten grofsen Blätter. Sie gelangten so zur Analyse,

[1] J. F. Sacher, *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 387. — R. Lorenz, *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 334.

wie sie aus der Schmelze herausgehoben waren, d. h. noch mit Schmelze verunreinigt und ergaben:

0.6480 g : 0.1403 g = 26.65 % SiO_2; 0.8142 g NaCl = 66.70 % Na_2O.

Differenz zu 100 % = 11.65 %.

Das Verhältnis von 1 SiO_2 : 2.996 Na_2O zeigt ein mit Schmelze verunreinigtes Orthosalz Na_4SiO_4 an; die 0.996 Na_2O würden demnach zu dieser Verunreinigung gehören und die 11.65 % Differenz das Anion darstellen. Als H_2O berechnet ergeben sie 1.804 Mol. H_2O, also 0.8 Mol. mehr, als dem Na_2O entspricht. Die Krystalle standen über Nacht offen im Zimmer und trübten sich dabei, so dafs die Wasseraufnahme erklärt ist. Leider verunglückten Ofen und Schmelze am nächsten Tage, so dafs eine Kontrolle erst im Sommer möglich ist.

Diese Krystalle sind meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

Die mitgeteilten Analysen hat Herr E. Schweizer in dankenswerter Weise ausgeführt.

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1908.

Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur.

Von

E. Groschuff.

Mit 2 Figuren im Text.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Arbeiten über die Chromsäure und die Chromate erschienen. Die meisten beschäftigen sich mit Vorgängen und Zuständen in wässeriger Lösung oder mit dem Verhalten der Salze bei Gegenwart von Wasser. Über das Verhalten der Chromate bei höherer Temperatur sind wir dagegen fast nicht orientiert. Im besonderen wissen wir noch nichts über die Existenzbedingungen der Polychromate in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen.[1] Mit der von G. Tammann[2] ausgearbeiteten Methode der thermischen Analyse hoffte ich, mich näher über die Existenzgebiete und das Verhalten der Chromate bei höheren Temperaturen orientieren zu können. Mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die ich früher[3] über die Beständigkeit mehrfach saurer Salze machen konnte, wählte ich zur Untersuchung zunächst die Kaliumchromate.

I. Kaliummonochromat.

Es ist bekannt, dafs Kaliummonochromat, K_2CrO_4, beim Erhitzen seine Farbe unter Dekrepitieren ändert; bei gewöhnlicher Temperatur schwefelgelb, färbt es sich mit zunehmender Temperatur lebhaft rot, um beim Abkühlen wieder die frühere Farbe anzunehmen. Es liegt nahe, diese Farbenänderung auf eine Umwandlung zweier Modifikationen dieses Salzes zurückzuführen. In der Literatur findet sich jedoch keine Angabe über eine Umwandlungs-

[1] (Nachschrift bei der Korrektur.) Kürzlich sind von S. Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 267, Schmelzen von Kaliumchlorid mit Kaliumchromat bzw. mit Kaliumdichromat nach einer besonders empfindlichen Methode (Registrierapparat von Kurnakow) untersucht worden, wobei auch die Schmelz- und Umwandlungspunkte dieser Chromate genau bestimmt wurden.

[2] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

[3] E. Groschuff, Saure Nitrate; *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

temperatur. Nach Ostwald[1] handelt es sich lediglich um eine Verschiebung des Gebietes, in welchem das Salz die Strahlen des weifsen Lichtes absorbiert, mit der Temperatur, und zwar wandert das Absorptionsgebiet aus dem Violett nach dem Grün, also nach längeren Wellen, wenn die Temperatur steigt.

1. Umwandlung und Farbenänderung beim Kaliumchromat.

Bei dem Versuch, die Schmelztemperatur zu bestimmen, fand ich auf den Abkühlungskurven aufser dem Haltepunkt für die Krystallisation der Schmelze (971°) noch einen zweiten sehr deutlichen Haltepunkt bei 666° (vgl. Tabelle 1 auf S. 106). Da dieser Haltepunkt auch auf der Erhitzungskurve zu beobachten war, liegt eine reversible Umwandlung zweier krystallisierter Modifikationen des Kaliumchromats vor. Dies bewog mich, auch die Farbenänderung des Kaliumchromats beim Erhitzen näher zu untersuchen.

Ich erhitzte hierzu das Kaliumchromat in einem Reagensrohr zunächst im Wasser-, dann im Salpeterbade auf konstante Temperaturen. Bei 100° war das Chromat bereits etwas dunkler als bei Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur dunkelte das Chromat weiter nach, zugleich trat immer deutlicher die rote Farbe hervor; bei 250° war das Chromat etwa apfelsinengelb, bei 400° wie das Kaliumdichromat gefärbt. Die Zeitdauer des Erhitzens war auf die Farbe ersichtlich ohne Einflufs. Ein plötzlicher an eine bestimmte Temperatur gebundener Farbenwechsel war keinesfalls zu beobachten. Auch macht die Farbenänderung nicht bei der Umwandlung bei 666° Halt. Die Farbe vertieft sich jenseits desselben mit zunehmender Temperatur bis zu einem ziemlich dunklen Rot. Ein Sprung oder ein Knick macht sich bei der Umwandlung in der Farbenänderung nicht bemerkbar; die durch die Umwandlung etwa hervorgerufene Farbenänderung ist jedenfalls weniger auffällig als die Farbenänderung, welche jede der beiden Modifikationen aufserhalb des Bereiches der Umwandlungstemperatur bei gröfseren Temperaturänderungen erleidet.

Parallel mit der Farbenänderung läuft noch eine zweite Erscheinung, das Dekrepitieren. Untersucht man diese Erscheinung, wie oben die Farbenänderung, so findet man, dafs das Dekrepitieren bei etwa 200° merklich wird, und, oberhalb der Umwandlung bei 666° aufhört. Auch wenn man mit dem Erhitzen stufenweise vor-

[1] Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1900, (1. Aufl.), S. 614.

schreitet und jedesmal bei konstanter Temperatur so lange erhitzt, bis das Dekrepitieren beendet erscheint, tritt es stets wieder von neuem auf, sobald man die Temperatur steigert. Die Krystalle zeigen erst Risse und Spalten, zerspringen allmählich in kleinere Stücke und zerfallen schliefslich in ein feinkörniges (krystallinisches) Pulver. Von dem Dekrepitieren verschieden ist das knisternde Geräusch, welches die Umwandlung begleitet, insofern als das Knistern während der Umwandlung nicht nur beim Erhitzen, sondern auch beim Abkühlen regelmäfsig bemerkbar ist, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° aber nur beim Erhitzen von aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystallen erfolgt. Wiederholt man das Erhitzen mit demselben Präparat von Zimmertemperatur ausgehend, so beobachtet man, wenn das Präparat bereits das erstemal über 666° hinaus erhitzt war, nur das die Umwandlung bei 666° begleitende Knistern. Es liegt nahe, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° auf eingeschlossene Spuren Mutterlauge zurückzuführen. In der Tat konnte auch beim Kaliumchromat das Austreten von Wasser beobachtet werden. In dem vorliegenden Fall überrascht besonders die Höhe der Temperatur, bei welcher noch Mutterlauge zurückbleibt. Andauernd auf ca. 400° erhitztes Kaliumchromat verlor beim Erhitzen auf höhere Temperatur noch deutlich nachweisbare Spuren Wasser unter lautem Dekrepitieren. Es scheint, als ob erst bei der durch die Umwandlung bei 666° erfolgenden gänzlichen Zertrümmerung des Krystallbaues die letzten Reste des eingeschlossenen Wassers entweichen. Auch beim Kaliumsulfat beobachtet man ähnliche auffällige Dekrepitationserscheinungen; die Menge der eingeschlossenen Mutterlauge pflegt bei diesem Salz weniger auffällig als bei dem Chromat zu sein. Diese Beispiele zeigen von neuem, wie schwer es ist, eingeschlossene Wasserspuren aus Krystallen zu entfernen, eine Tatsache, auf welche Th. W. Richards[1] bei seinen Atomgewichtsuntersuchungen wiederholt aufmerksam gemacht hat.

Die neuere Krystallographie hat mehrfach gezeigt, dafs bei manchen Salzen Di- und Polymorphie erst bei den Mischkrystallen hervortreten. Durch Anwendung der thermischen Analyse fand Boeke[2] bei den Natriumsalzen der Schwefelsäuregruppe eine grofse Zahl von Modifikationen mit verwickelten Isomorphiebeziehungen. Es schien mir nicht ausgeschlossen, dafs sich hinter den oben be-

[1] Th. W. Richards, Vortrag, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2770.

[2] Boeke, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 355.

schriebenen Erscheinungen eine Neigung zur Bildung weiterer Modifikationen des Kaliumchromats versteckt. Ich habe deshalb noch das Verhalten des Kaliumchromats zu einem isomorphen Salze, und zwar zu Kaliumsulfat, zu studieren gesucht.

2. Das System Kaliumchromat-Kaliumsulfat.

Es ist schon lange[1] bekannt, dafs Kaliumchromat und Kaliumsulfat, aus wässeriger Lösung gewonnen, beide rhombisch krystallisieren und miteinander isomorph sind. Die Isomorphie ist ziemlich weitgehend, entspricht aber doch nicht völlig dem idealsten Fall. Nach L. Stibing[2] läfst sich nämlich die Gröfse der topischen Achsen der Mischkrystalle nicht nach der einfachen Mischungsregel berechnen. Nach optischen Beobachtungen von E. Mallard[3] ist das Kaliumsulfat dimorph; das bei gewöhnlicher Temperatur rhombische Salz geht zwischen 600 und 650° in eine hexagonale Modifikation über. Le Chatelier[4] fand auf thermischem Wege 550° als Umwandlungstemperatur. Hüttner und Tammann[5] geben neuerdings 587° an. Über die Isomorphie des Kaliumchromats und -sulfats bei höherer Temperatur ist noch nichts bekannt.

Der Schmelzpunkt des Kaliumsulfats ist öfter[6] bestimmt worden, zuletzt von Hüttner und Tammann,[5] welche als Schmelzpunkt 1074° fanden. Den Schmelzpunkt des Kaliumchromats gibt Le Chatelier zuerst[4] zu 975°, später[7] zu 940° an.

Das angewandte Versuchsverfahren schlofs sich im wesentlichen der im Göttinger Institut für anorganische Chemie ausgearbeiteten thermischen Analyse an. Kaliumsulfat und Kaliumchromat, welche wegen des lästigen Dekrepitierens zuvor über die Umwandlung bei 666° hinaus erhitzt worden waren, wurden in Porzellangefäfsen von Reagensglasform in einer Gesamtmenge von 20.0 g zusammengeschmolzen. Nach gutem Umrühren wurde die Abkühlungs- und

[1] Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **18** (1830), 168. — Brooke, *Ann. d. phil.* 22, 120.

[2] Stibing, *Z. f. Krystall.* **41** (1906), 611.

[3] Vergl. O. Lehmann, Molekular-Physik, Bd. 1, S. 171, (Leipzig 1888). — Groth, Einleitung in die chem. Krystall., S. 6, (Leipzig 1904).

[4] Le Chatelier, *Bull. soc. chim.* [2] **47** (1887), 300.

[5] Hüttner und Tammann, *Z. anorg. Chem.* **43** (1904), 215.

[6] Vergl. Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., S. 275.

[7] Le Chatelier, *Compt. rend.* **118** (1894), 350. 709. 800.

die Erhitzungskurve je zweimal aufgenommen. Zur Temperaturmessung diente ein an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Le Chatelier'sches Thermoelement, welches durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Kaliumsulfats öfters kontrolliert wurde. Die Ablesungen erfolgten in der Regel alle 10 Sekunden. Das Thermoelement war dabei durch ein dünnwandiges Porzellanrohr vor der Berührung mit der Schmelze geschützt. Die kalte Lötstelle wurde auf 0° gehalten, wodurch eine besondere Korrektion für die Temperatur derselben überflüssig wird. Als Heizquelle dienten selbstgefertigte elektrische Öfen: Mit einem Boden versehene eiserne Röhren von etwa 12 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser wurden mit etwa drei Lagen Asbestpapier umgeben, und dann mit etwa 8.8 m Nickeldraht von 0.5 mm Durchmesser spiralförmig umwickelt. Die Zwischenräume zwischen den Spiralen, sowie den einzelnen Asbestlagen wurden mit einem feinen Tonbrei ausgefüllt zur Verbesserung der Isolation, insbesondere auch gegen das Eisenrohr. Nach dem Trocknen kam das Rohr in einen Tonzylinder von etwa 7 cm Durchmesser, während der Zwischenraum mit Magnesia usta ausgefüllt und oben mit Asbestpappe abgeschlossen wurde. Dieser Ofen hat sich ausgezeichnet für die Versuche bewährt. Es können leicht und schnell Temperaturen bis zu etwa 1200° erreicht werden. Die Erhitzung ist sehr gleichmäfsig, so dafs die darin befindlichen Porzellanröhren auch bei raschem Erhitzen nicht springen.

In Tabelle 1 sind die Resultate der Abkühlungskurven zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Ende der

Tabelle 1.

System Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

Gehalt an K_2SO_4		Krystallisation			Umwandlung		
Gew.-%	Mol.-%	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.
(K_2CrO_4)							
0	0	971	160	0.65	666	110	0.28
20	21.8	975—965	130	0.63	652—644	110	0.27
40	42.6	996—989	115	0.67	640—637	90	0.28
60	62.6	1017—1011	115	0.65	625—624	90	0.23
80	81.7	1038—1032	125	0.65	605	100	0.25
(K_2SO_4)							
100	100.0	1072	125	0.65	586	110	0.25

Krystallisations-, resp. Umwandlungsintervalle ist nach der Methode von TAMMANN[1] berechnet, welche auf einem Vergleich der Abkühlungskurven des untersuchten Gemisches und der reinen Komponenten beruht. Da die Erhitzungskurven etwas weniger gleich-

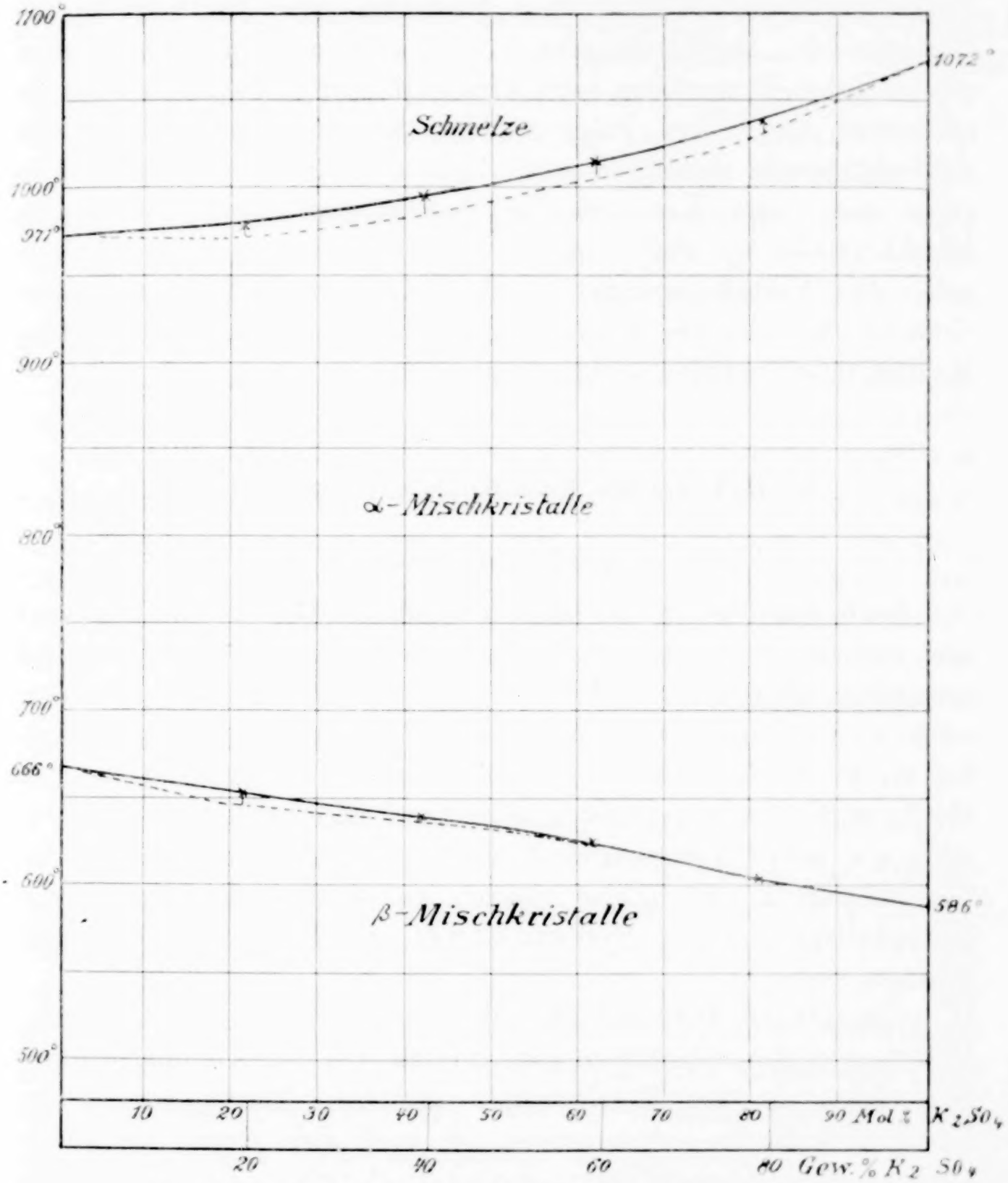


Fig. 1. Zustandsdiagramm Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

mäfsig ausgebildet waren als die Abkühlungskurven, sind sie hier nicht berücksichtigt worden; doch ergaben sie fast die gleichen Resultate wie diese.

[1] G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 136.

Wie das Zustandsdiagramm in Fig. 1 zeigt, liegen sehr einfache Verhältnisse vor. Kaliumchromat und Kaliumsulfat bilden sowohl bei der Krystallisation aus dem Schmelzflufs (im α-Zustand), als auch nach der Umwandlung (im β-Zustand) eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelz- bzw. Umwandlungskurve. Es sind daher nicht nur die bei gewöhnlicher Temperatur existierenden β-Formen, sondern auch die α-Formen der beiden Salze miteinander isomorph; während die β-Mischkrystalle rhombisch sind, dürften die α-Mischkrystalle hexagonal sein. Das Kaliumchromat besitzt eine starke Färbekraft; Mischkrystalle mit 20% Kaliumchromat erschienen noch schwefelgelb. Die Farbeänderungen, welche bei reinem Kaliumchromat beobachtet wurden, zeigten sich auch bei den Mischungen. Neue Modifikationen wurden nicht aufgefunden.

II. Das System Kaliumchromat-Chromsäure.

1. Die Chromsäure.

Nach Angaben in der Literatur soll sich Chromsäure erst nach dem Schmelzen zersetzen. Als Zersetzungstemperaturen finden sich angegeben oberhalb 250°,[1] sowie oberhalb 200°[2]. Nach Traube[3] schmilzt die Chromsäure bei 180—190°, nach Moissan[4] erstarrt sie bei ca. 170°. Nach Zettnow[5] läfst sich die Chromsäure bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt schmelzen, und beginnt bei 170° zu erstarren unter Temperaturerhöhung auf 192—193° während des Krystallisierens. Es schien danach vielleicht noch möglich, das Schmelzdiagramm des Systems Chromsäure-Kaliumchromat aufzunehmen.

Chromsäure, Präparat „Kahlbaum“, wurde in Glasgefäfsen im elektrischen Nickeldrahtofen geschmolzen und die Abkühlungskurve mit einem in der Reichsanstalt geeichten Thermoelement aus Kupfer-Konstantan aufgenommen. Je nach dem Grade der Unterkühlung wurden verschiedene Krystallisationstemperaturen erhalten.

[1] Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 2. Bd., (2. Aufl., 1888—89), S. 595, und andere Lehrbücher.

[2] Moissan, Traité de chimie minérale, Bd. IV, S. 620.

[3] Traube, *Lieb. Ann.* **66** (1848), 165.

[4] Moissan, *Ann. chim. phys.* [6] **5** (1885), 468.

[5] Zettnow, *Pogg. Ann.* **143** (1871), 474.

Die Chromsäure ist bei diesen Temperaturen bereits zähflüssig, und die Krystallisationsgeschwindigkeit offenbar schon zu gering, so dafs die wahre Schmelztemperatur nach Beginn der spontanen Krystallisation nicht mehr erreicht werden konnte. Unterkühlungen wurden bis auf 170° herab erhalten; die Krystallisationstemperatur war dann 180—183°. Beim Erhitzen ergab sich als Schmelzpunkt 196°. Bei etwa 200° machte sich bereits Zersetzung bemerkbar durch schwachen Geruch nach Ozon und Auftreten einzelner kleiner Gasblasen. Hielt man die Temperatur einige Zeit auf 200°, wurde infolge der Zersetzung eine etwas niedrigere Schmelztemperatur gefunden; auch die Fähigkeit zur Unterkühlung vergröfserte sich dann.[1] Es ist nicht ausgeschlossen, dafs die wahre Schmelztemperatur der Chromsäure noch etwas höher liegt als bei 196°.

Die Hoffnung, dafs die Chromsäure auf Zusatz von Kaliumchromat erheblich beständiger werden könnte, wurde nicht erfüllt. Die Chromsäure liefs sich weder mit Kaliumchromat noch mit Kaliumdichromat ohne erhebliche Zersetzung zusammenschmelzen. Auch Kaliumtrichromat, welches nach SCHREINEMAKERS[2] aus einer Lösung von Kaliumdichromat und Chromsäure in Wasser dargestellt war, zersetzt sich beim Schmelzen. Es wurde deshalb darauf verzichtet, Systeme mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 zu untersuchen. Dagegen liefs sich leicht das Schmelzdiagramm für Kaliumdichromat-Kaliummonochromat aufnehmen.

2. Das System Kaliumdichromat-Kaliummonochromat.

Kaliumdichromat und Kaliummonochromat wurden in Porzellangefäfsen zusammengeschmolzen. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 2 und in Fig. 2 zusammengestellt. Die Zeitdauer der Umwandlung ist in Senkrechten (mit willkürlicher Einheit für die Zeit) auf der Umwandlungslinie, die der eutektischen Krystallisation auf der eutektischen Horizontalen aufgetragen. Aus den Erhitzungskurven war das Ende der Schmelzung meist nicht gut zu ermitteln. Das Eutektikum $K_2Cr_2O_7 + K_2CrO_4$ liegt bei ca. 393° und ca. 99 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$, also dem Schmelzpunkt des reinen Kaliumdichromats, 396°, sehr nahe. Die Umwandlung des

[1] Bei längerem Erhitzen (6 Stunden) im zugeschmolzenen evakuierten Glasrohr konnte auch an krystallisierter Chromsäure unterhalb der Schmelztemperatur (bei 150—160°) Zersetzung derselben beobachtet werden.

[2] SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 85; vergl. auch KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 228.

Tabelle 2.

System Kaliumchromat-Chromsäure (bzw. Kaliumdichromat).

Gehalt an			Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.	Temp. d. ersten Knick in ° C	Umwandlung		Eutekt. Krystall.	
$K_2Cr_2O_7$ Gew.-%	CrO_3 Gew.-%	CrO_3 Mol.-%			Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
(K_2CrO_4)								
0	0	0	0.65	971 (Zeitd.160)	666	110	—	—
25.0	8.5	15.3	0.55	909	665	80	390	175
50.0	17.0	28.4	0.35	812	665	40	393	280
75.0	25.5	39.9	0.23	675	665	10	393	400
90.0	30.6	46.1	0.21	504	—	—	394	450
95.0	32.3	48.1	0.18	444	—	—	392	460
97.5	33.1	49.0	0.17	414	—	—	393	495
98.75	33.6	49.5	0.15	402	—	—	394	495
($K_2Cr_2O_7$)								
100.0	34.0	50.0	0.22	396 (Zeitd.495)	—	—	—	—

α-K_2CrO_4 in β-K_2CrO_4 erfolgt in Berührung mit einer Schmelze, die ca. 75.5 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$ enthält. Die Schmelzkurve für Kaliummonochromat zerfällt demgemäfs in zwei Teile, welche sich ohne wesentlichen Knick fortsetzen.

Nach E. Mitscherlich[1] krystallisiert Kaliumdichromat aus der Schmelze in derselben (triklinen) Form, wie bei gewöhnlicher Temperatur aus wässeriger Lösung, zerfällt aber beim Abkühlen bei einer bestimmten Temperatur zu einem Pulver. Nach Mitscherlich rührt das Zerfallen des geschmolzenen Salzes von einer ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen her. Nach G. Tammann[2] liegt aber eine Umwandlung mit unmerklicher Energieänderung bei grofser Volumenänderung vor; die Abkühlungskurve zeigte keine Diskontinuität, während das Probierglas bei 240° infolge der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung gesprengt wurde. Ich fand auf den Abkühlungskurven ebenfalls keinen Knick.[3]

[1] E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **28** (1833), 120.

[2] G. Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, (Leipzig 1903), S. 40.

[3] (Nachschrift bei der Korrektur.) S. Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 273, ist es inzwischen mittels einer empfindlicheren Methode (Registrierapparat von Kurnakow und ungeschütztes Thermoelement) gelungen einen deutlich ausgesprochenen Haltepunkt bei 236° aufzufinden.

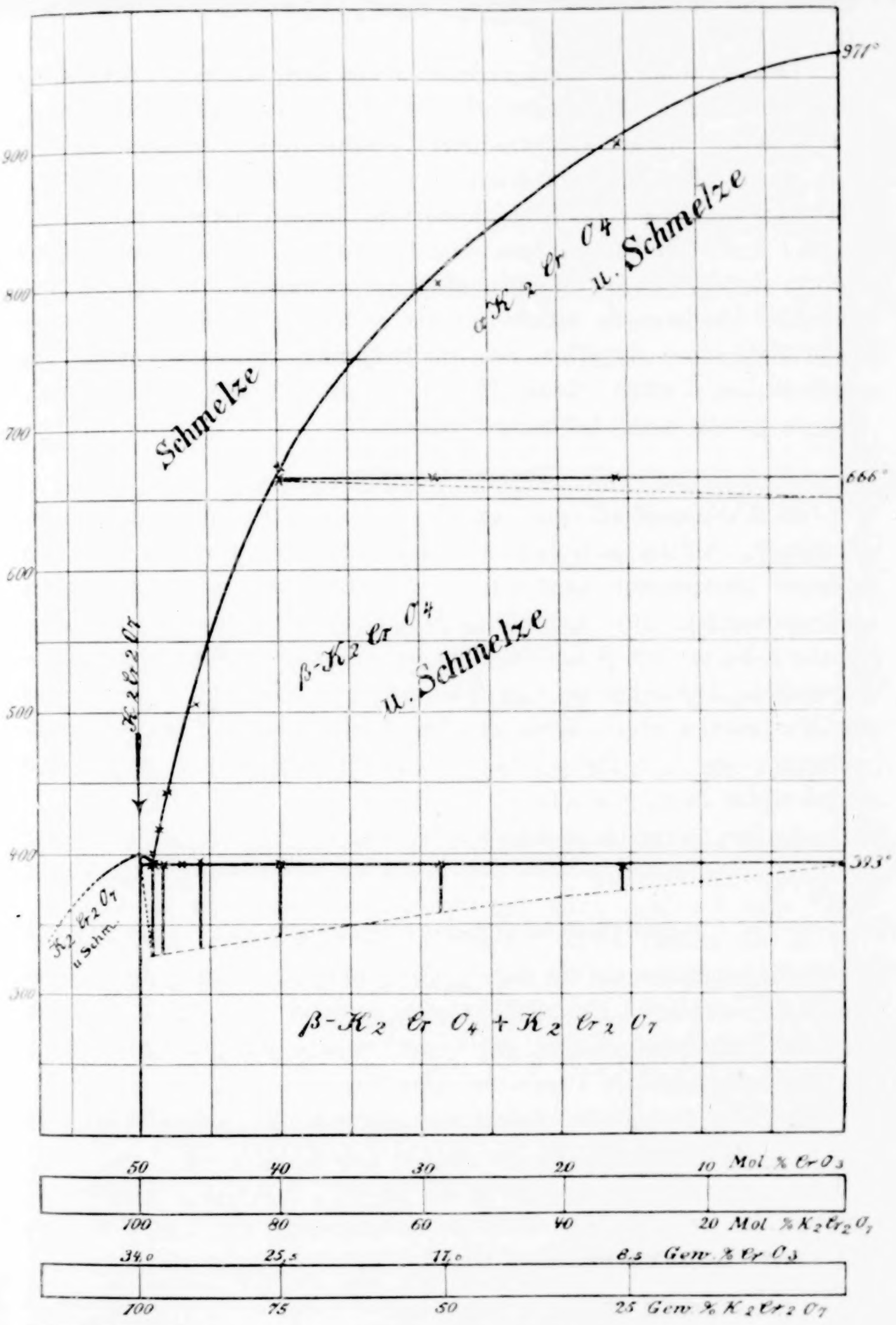


Fig. 2. Zustandsdiagramm Kaliumchromat-Kaliumdichromat (Chromsäure-Kaliumchromat).

Durch die Ausdehnung wurden selbst Porzellangefäfse mit 2 mm dicken Wänden gesprengt.

Das Kaliumdichromat verträgt hohes Erhitzen auch nicht völlig ohne Zersetzung. Schon BUFF[1] beobachtete, dafs Kaliumdichromat, 30 Minuten unter Luftabschlufs geschmolzen, infolge Abgabe von Sauerstoff 0.02% an Gewicht verlor; beim Auflösen des Dichromats in Wasser blieb ein kleiner Rückstand von grünem Chromoxyd. Auch ich beobachtete, dafs Schmelzen, die auf etwa 1000° erhitzt waren, geringe Mengen eines schwarzgrünen in Wasser unlöslichen Chromoxyds enthielten; die erstarrten Schmelzen besafsen dann statt einer rotgelben eine ins Bräunliche gehende Farbe. Ein wesentlicher Einflufs dieser Zersetzung auf die Schmelztemperatur konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Kaliummonochromat existiert in zwei krystallinischen Modifikationen, welche sich bei 666° ineinander umwandeln. Die bei höherer Temperatur existierende α-Form bildet mit hexagonalem α-Kaliumsulfat, die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende rhombische β-Form, mit β-Kaliumsulfat eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelz- und die Umwandlungskurven zeigen weder ein Maximum noch ein Minimum. Die Farbenänderung des β-Kaliumchromats mit der Temperatur erfolgt allmählich und zeigt keine polymorphe Änderung an.

2. Die Chromsäure schmilzt bei ca. 196° unter geringer Zersetzung; die Schmelze läfst sich leicht um 26° unterkühlen. Gegen 200° wird die Zersetzung der Chromsäure schon sehr merklich.

3. Es gelingt nicht, Schmelzen von Chromsäure und Kaliumchromat mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 ohne Zersetzung der Chromsäure herzustellen. Kaliumdichromat zersetzt sich beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Monochromats (971°) merklich unter Abscheidung niederer Oxyde des Chroms.

4. Schmelzpunkt des Kaliummonochromats 971°, des Dichromats 396°, eutektischer Punkt für ($K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$) 393° mit einer Schmelze der Zusammensetzung 99 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$. Zusammensetzung der Schmelze bei der Umwandlung α-$K_2CrO_4 \rightleftharpoons \beta$-$K_2CrO_4$ bei 666° ca. 75.5 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$.

[1] BUFF, *Ann. d. Chem.* **110** (1859), 257.

Charlottenburg, im Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

Über wasserfreie Molybdate I.

Von

E. Groschuff.

Mit 1 Figur im Text.

Untersuchungen von Schmelzlösungen der Molybdänsäure liegen bisher noch nicht vor. Bei der bekannten Neigung der Molybdänsäure zur Komplexbildung würde die Untersuchung des Verhaltens dieser Säure gegenüber Schmelzen von Salzen besonderes Interesse beanspruchen können. Die im Vergleich zur Chromsäure[1] gröfsere Beständigkeit der Molybdänsäure liefs die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dafs es möglich ist, vollständige Schmelzdiagramme von Molybdänsäure mit ihren neutralen Salzen aufzunehmen. In der vorliegenden Abhandlung sollen uns die Molybdänsäure-Natriummolybdatschmelzen beschäftigen. Die angewandte Methode ist die in der Kaliumchromatarbeit[1] schon benutzte thermische Analyse von G. Tammann.[2]

I. Molybdänsäure-Natriummolybdat.

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, schmilzt nach kalorimetrischen Bestimmungen von Carnelley[3] bei 759 ± 2^0. Ich fand durch Aufnahme der Abkühlungskurve bzw. Erhitzungskurve als Schmelzpunkt 791^0. Im Gegensatz zur Chromsäure ist die Neigung zur Unterkühlung gering; es wurden nur Unterkühlungen um etwa 5^0 beobachtet. Bei Abwesenheit reduzierender Substanzen schmilzt das Anhydrid unzersetzt. In der Kälte weifs, färbt es sich beim Erhitzen gelb. Die Schmelze besitzt dunkelgelbe Farbe. In der Nähe der Schmelztemperatur beginnt das Anhydrid zu sublimieren; doch

[1] E. Groschuff, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908), 102.

[2] G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

[3] Carnelley, *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

war bei den hier vorliegenden Versuchen die Menge des Sublimats stets so gering, dafs die dadurch hervorgerufene Konzentrationsänderung ohne merklichen Einflufs auf die Abkühlungskurven blieb. Das Sublimat setzt sich im kälteren Teile des Porzellanschmelzrohres ab und kann leicht wieder mit der Schmelze vereinigt werden.

Natriumsalze der Molybdänsäure gibt es bekanntlich in grofser Mannigfaltigkeit. Die Komponenten kommen in folgenden Proportionen vor: 1, 2, $2^1/_3$, 3, 4, 8, 10 und 16 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2O. In der Regel enthalten diese meist aus wässeriger Lösung gewonnenen Salze nach beträchtliche Mengen Krystallwasser. In wasserfreiem Zustand sind in der Literatur nur zwei Salze aufgeführt: Na_2MoO_4 und $Na_2Mo_2O_7$.

Das wasserfreie Natriummonomolybdat, Na_2MoO_4, wird durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Molybdänsäure in äquivalenten Mengen oder durch Entwässern seiner Hydrate erhalten. Nach K. Hüttner und G. Tammann[1] schmilzt es bei 692° und zeigt zwei Umwandlungen bei etwa 600° und 400°. H. E. Boeke[2] fand noch eine dritte Umwandlung und gibt die Umwandlungstemperaturen zu 619°, 587° und 431° an. Ich kann die Existenz dieser drei Umwandlungen bestätigen. Der thermische Effekt der Umwandlung bei 587° ist, wie Boeke bereits angibt, so gering, dafs er leicht übersehen werden kann. Infolge eines geringen Gehaltes an Sulfat sind die von mir gefundenen Umwandlungstemperaturen (vergl. Tabelle 2) meist niedriger als die von Boeke angegebenen. Wie Boeke gezeigt hat, bildet Natriummolybdat mit Natriumsulfat Mischkrystalle, deren Umwandlungstemperaturen mit zunehmendem Gehalt an Sulfat sich erniedrigen. Besonders stark ist die Erniedrigung bei der Umwandlung bei 431°; bei einem Gehalt von 1.4% Na_2SO_4 betrug sie nach Boeke ca. 200°. Daraus kann man entnehmen, dafs das von mir verwandte Natriummolybdat etwa 0.1 bis 0.2% Sulfat enthalten haben mufs. Für die vorliegende Arbeit schien es nicht wichtig, diese Verunreinigung zu berücksichtigen.

Zur Darstellung von Natriumdimolybdat schmolzen Svanberg und Struve[3] Natriumcarbonat und Molybdänsäure in dem entsprechenden Verhältnis zusammen. Die erhaltene krystallinische Masse zerfiel beim Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle, die sich nur schwierig in Wasser lösten. Aus der Lösung in heifsem

[1] Hüttner und Tammann, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 219.

[2] Boeke, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 359.

[3] Svanberg und Struve, *Journ. prakt. Chem.* **44** (1847), 265 u. 277.

Wasser erhielten sie ein Salz der Formel $Na_2Mo_2O_7.H_2O$. Ullik[1] fand, dafs die Schmelze auch nach dem Zerdrücken unter Wasser noch die Zusammensetzung entsprechend der Formel $Na_2Mo_2O_7$ besafs. Ferner fand der letztere, dafs die Molybdänsäure beim Zusammenschmelzen mit Natriumnitrat in äquivalenter Menge das Natriumnitrat nur etwa zur Hälfte zersetzte; beim Behandeln mit Wasser blieb ein Rückstand, welcher der Formel $Na_2Mo_2O_7$ entsprach. Bei den Versuchen von Ullik ist der Einwand, dafs Gemische von dieser Zusammensetzung vorliegen können, nicht ganz ausgeschlossen. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Schmelzversuchen hervorgeht, existiert ein Natriumdimolybdat tatsächlich und kann das Entstehen eines anderen Salzes nicht in Frage kommen. Aus den Versuchen von Ullik mit Natriumnitrat würde dann hervorgehen, dafs das Natriumdimolybdat in der Schmelze nicht dissoziiert und gegen geschmolzenes Natriumnitrat widerstandsfähig ist.

Zu den Schmelzversuchen verwandte ich Molybdänsäureanhydrid MoO_3 und Natriummolybdatdihydrat, $Na_2MoO_4.2H_2O$, von Kahlbaum. Das letztere gibt oberhalb 100° leicht das Krystallwasser ab. Als Heizquelle verwandte ich den früher[2] beschriebenen elektrischen Nickelofen; auch die sonstige Versuchsanordnung schliefst sich der in der Chromatarbeit angegebenen an. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 1 u. 2 und in Fig. 1 wiedergegeben. Im unteren Teil der Figur ist in Hilfsdiagrammen (mit willkürlichen Einheiten für die Zeit) die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation, sowie der Umwandlungspunkte dargestellt. Die Erhitzungskurven konnten in der Regel nicht verwertet werden, da das Ende des Schmelzens Ungenauigkeiten zeigte, offenbar infolge mangelhafter Durchmischung in der Schmelze, langsamer Einstellung des Gleichgewichtes und dergleichen.

Die Schmelzkurve *A B C D E F G* in Fig. 1 zeigt infolge Auftretens einer Verbindung ein deutliches von zwei Minima *B* und *D* begleitetes Maximum bei *C*. Da das Maximum bei 50 Mol.-% MoO_4Na_2 liegt und die Zeitdauer der beiden eutektischen Krystallisationen bei 495 und 551° hier gleich Null wird, ist die Verbindung ein Natriumdimolybdat der Formel $Na_2Mo_2O_7$. Die Abkühlungs- und die Erhitzungskurve zeigen nur einen dem Schmelzpunkt entsprechenden Haltepunkt. Das Natriumdimolybdat besitzt pris-

[1] Ullik, *Ann. Pharm.* **144**, 204 u. 320; *Wien. Akad. Ber.* [2] **55** (1867), 774.

[2] E. Groschuff, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908), 102.

Tabelle 1.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Primäre und eutektische Krystallisation.)

Gehalt an Na_2MoO_4		Primäre Krystallisation			Eutekt. Krystallis.	
Gew.-%	Mol. %	Abkühlungsgeschwindigkeit in ° C pro Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
(MoO_3)						
0	0	0.32	791	470	—	—
10	7.2	0.29	732	—	487	175
20	14.9	0.26	626	—	493	300
25	18.9	0.20	561	—	491	360
30	23.0	0.19	—	—	494	420
32.3	25.0	0.18	—	—	499	440
35	27.3	0.18	506	—	499	400
40	31.8	0.19	531	—	495	295
50	41.1	0.25	582	—	489	130
($Na_2Mo_2O_7$)						
58.86	50.0	0.25	612	400	—	—
60	51.2	0.24	607	—	—	—
70	62.0	0.22	592	—	550	200
75	67.7	0.22	575	—	550	290
80	73.6	0.21	554	—	552	380
85	79.8	0.23	586	—	552	295
90	86.3	0.24	623	—	549	190
95	93.0	0.25	655	—	546	125
(Na_2MoO_4)						
100	100	0.25	686	240	—	—

Tabelle 2.

System Molybdänsäureanhydrid-Natriummolybdat. (Umwandlungspunkte.)

Gewichts-% Na_2MoO_4	1. Umwandlung		2. Umwandlung		3. Umwandlung	
	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
90	614	10	567	10	412	15
95	620	50	570	15	410	22
(Na_2MoO_4) 100	609	85	575	20	408	30
Na_2MoO_4 nach Boeke	619	—	587	—	431	—
Na_2MoO_4 nach Hüttner und Tammann	600	—	—	—	400	—

matischen Habitus, welcher an den des Kaliumdichromats erinnert, und schmilzt bei ca. 612°. Durch Zusatz von Molybdänsäureanhydrid, bzw. Natriummolybdat wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

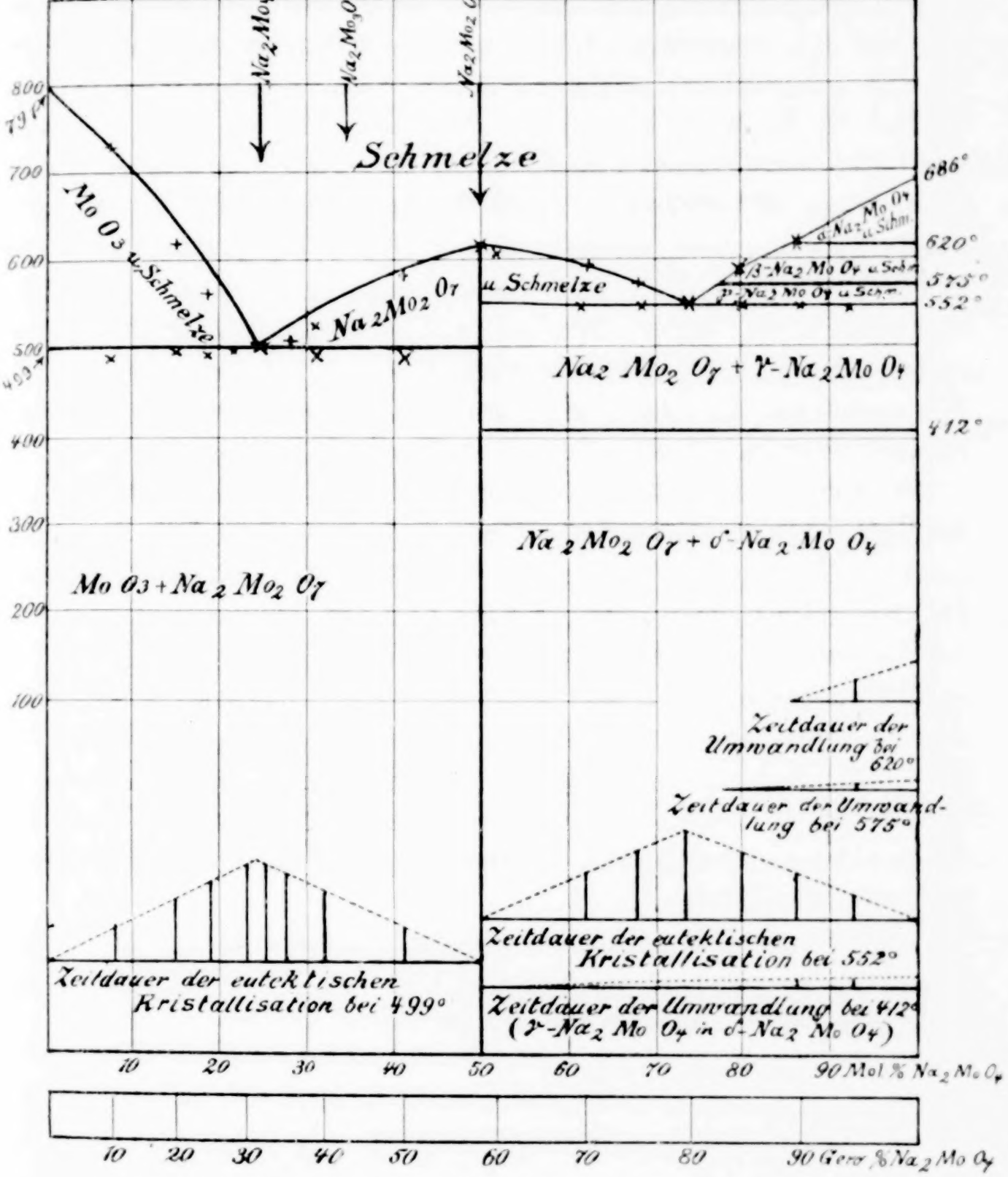


Fig. 1. Zustandsdiagramm Molybdänsäure-Natriummolybdat.

Umwandlungserscheinungen ähnlich den beim Kaliumdichromat beobachteten konnten beim Dimolybdat nicht wahrgenommen werden.

Bei den molybdänsäurereicheren Schmelzen von 0—50 Mol.-% Na_2MoO_4 krystallisiert primär von 0 bis ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4

Molybdänsäureanhydrid, von ca. 24.5—50 Mol.-% Na_2MoO_4 Natriumdimolybdat, sekundär bei 495° das Eutektikum $MoO_3 + Na_2Mo_2O_7$, dessen Schmelze ca. 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Wie das Diagramm zeigt, liegen die experimentell ermittelten Werte für den Beginn der (primären) Krystallisation etwas niedriger, als den Kurven *AB* und *BC* entspricht. Wollte man diese Kurven den gefundenen Werten entsprechend zeichnen, müfste sich zwischen etwa 23 und 26 Mol.-% Na_2MoO_4 eine Lücke befinden, und es wäre hier das Auftreten einer neuen Phase, etwa eines Natriumtri- oder -tetramolybdates, zu erwarten. Nach Beobachtungen bei 25 Mol.-% Na_2MoO_4, namentlich mikroskopischer Natur, krystallisiert aber nur Molybdänsäureanhydrid und Natriumdimolybdat aus. Die Unstimmigkeit ist daher lediglich auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen. In Übereinstimmung hiermit wurden aus den Erhitzungskurven für das Ende der Schmelzung zum Teil höhere Zahlen erhalten, als den Kurven *AB* und *BC* entsprechen.

Bei den molybdänsäureärmeren Schmelzen von 50—100 Mol.-% Na_2MoO_4 krystallisiert primär von 50 bis etwa 73 Mol.-% Na_2MoO_4 ebenfalls Natriumdimolybdat, von 73—100 Mol.-% Na_2MoO_4 je nach der Krystallisationstemperatur eine der drei Modifikationen α, β, γ des Natriummonomolybdats, und zwar zwischen den Punkten *D* und *E* γ-Natriummolybdat, *E* und *F* β-Molybdat, *F* und *G* α-Molybdat. Sekundär krystallisiert zwischen 50 und 100 Mol.-% Na_2MoO_4 bei 551° das Eutektikum $Na_2Mo_2O_7 + \gamma\text{-}Na_2MoO_4$, dessen Schmelze ca. 73 Mol.-% Na_2MoO_4 enthält. Aufserdem liefsen sich auch die Umwandlungen der jeweils ausgeschiedenen Natriummolybdatmodifikationen beobachten.

Die Kurve *DG* geht ohne merkliche Knicke durch die Punkte *E* und *F*, in welchen die Umwandlung von β- in γ-, bzw. α- in β-Na_2MoO_4 in Berührung mit der Schmelze erfolgt.

Zusammenfassung.

1. Molybdänsäureanhydrid schmilzt (bei Zutritt von Luft) unzersetzt bei etwa 791°.

2. Wasserfreies Natriummolybdat kommt, wie Boeke bereits fand, in vier Modifikationen vor, und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte.

3. Molybdänsäureanhydrid und Natriummolybdat bilden beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluſs nur eine Verbindung: Natriumdi-

molybdat, $Na_2Mo_2O_7$; Schmelzpunkt 612°; Eutektikum mit γ-Na_2MoO_4 bei 551° und 73 Mol.-% Na_2MoO_4; Eutektikum mit Molybdänsäureanhydrid bei 495° und 24.5 Mol.-% Na_2MoO_4.

4. Aus den Versuchen von Ullik läfst sich folgern, dafs das Natriumdimolybdat im Schmelzfluſs gegen Natriumnitrat beständig ist und nicht in seine Komponenten dissoziiert.

Charlottenburg, 12. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

Über Chromate.

Von

S. H. C. Briggs.

In der letzten Nummer dieser Zeitschrift[1] weisen die Herren W. Parravano und A. Pasta darauf hin, dafs eine Anzahl von Verbindungen, die in meiner Arbeit: „Über Chromate“[2] beschrieben sind, bereits früher von ihnen dargestellt und in der Gazetta Chimica Italiana **37**, II 1907 beschrieben wurden.

Ich bedaure sehr, dafs die Untersuchung von Parravano und Pasta in meiner Mitteilung nicht erwähnt wurde; ich habe jedoch erst davon Kenntnis erhalten, als ein Referat darüber in der ersten Hälfte des Dezember im Journal of Chem. Society erschien. Damals befand sich aber meine Mitteilung bereits im Druck.

Da jedoch die Herren Parravano und Pasta die Priorität der Veröffentlichung besitzen, so werde ich meine Untersuchungen über die Verbindungen von Bichromaten mit Basen abbrechen und die weitere Bearbeitung den genannten Herren überlassen.

[1] **57**, 247.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56**, 246.

Cleckheaton, England. Privatlaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1908.

Die quantitative Bestimmung von Arsen nach der Methode von Gutzeit.

Von

Charles Robert Sanger und Otis Fisher Black.[1]

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Es sind bereits verschiedene Versuche gemacht worden, die sogenannte Gutzeitsche Reaktion für die quantitative Bestimmung von Arsen auszuarbeiten, besonders in England seit den im Jahre 1900 epidemisch auftretenden Arsenvergiftungen durch Bier.

Kelynack und Kirkby[2] schlugen vor, eine annähernde Bestimmung der Arsenmenge in Bier in der Weise vorzunehmen, das man den aus dem Arsenwasserstoff einer gegebenen Menge auf Quecksilberchloridpapier entstehenden Fleck mit einem Fleck vergleicht, der durch eine bestimmte Menge einer Normallösung von Arsen gebildet wird.

Bird[3] führte eine sorgfältige Untersuchung aus über die Bedingungen, unter denen der Arsenfleck auf Quecksilberchloridpapier am besten erhalten und identifiziert wird, mit besonderer Berücksichtigung der Einflüsse von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff. Obwohl Birds Untersuchung die quantitative Anwendung aufserordentlich nahe legt, nimmt er selbst an, dafs die Probe nur annähernd quantitativ sei, insofern der aus einer gegebenen Menge der Substanz, z. B. Bier, erhaltene Fleck gröfser oder kleiner ausfallen kann als der Fleck, der eine bestimmte Grenze für diese Menge angibt. Er betrachtet die Probe auch im negativen Sinne als zuverlässig.

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] Arsenical Poisoning in Beer Drinkers, S. 88, London, Ballière, Tindall and Cox, 1901.

[3] *Analyst* **26** (1901), 181.

Treadwell und Comment[1] verglichen die bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbernitratpapier erhaltenen Flecken mit einer Reihe von Flecken, die durch bestimmte Mengen einer normalen Lösung von Arsen entstanden waren. Die von diesen Autoren für die Auffindung des Arsens in Mineralwässern ausgearbeitete Methode soll gute Resultate gegeben haben.

Dowzard[2] schlug nach Beschreibung einer Modifikation der Gutzeitschen Probe zur Auffindung kleiner Spuren von Arsen in geringen Flüssigkeitsvolumen vor, eine Reihe von Normalflecken herzustellen, die in einer dichtverschlossenen Flasche an einem dunklen Orte aufbewahrt werden sollten.

Thomson[3] versuchte, die Reaktion quantitativ zu gestalten, indem er den Arsenwasserstoff durch ein Rohr leitete, in dem mit Quecksilberchloridlösung getränkte Baumwollfäden oder Papier hingen, welche nach der Intensität der darauf hervorgerufenen Flecken die Menge des vorhandenen Arsens zeigen sollten. Thomson stellte jedoch fest, dafs seine Resultate unzuverlässig waren.

Goode und Perkin[4] machten eine Reihe von Versuchen, um festzustellen, ob die Gutzeitsche Probe quantitativ gestalten werden könnte, und ob sich ein Satz von Normalflecken herstellen liefse, der wenigstens so dauerhaft wäre, wie die Normalspiegel bei dem Berzelius-Marshverfahren. Wie gewöhnlich, wurden auf einem mit Quecksilberchlorid behandelten Papier Flecken hergestellt; aber die Unmöglichkeit, sie haltbar zu machen, führte dazu, dafs man die quantitativen Bestimmungen aufgab, mit Ausnahme des Falles, wo man einen gegebenen Fleck an frisch hergestellten Vergleichsflecken messen konnte.

Langmuir[5] brachte, um die Gegenwart von unzersetzten Arsenwasserstoff bei dem Verfahren von Marsh festzustellen, am Ende des Auslafsrohres einen mit gesättigter Lösung von Quecksilberchlorid getränkten Papierstreifen an. Offenbar kam er nicht auf den Gedanken, dieses auch quantitativ zu benutzen, aber er scheint die gewöhnlichen Farbflecken mit Erfolg bei der annähernden Bestimmung des Arsens im Glycerin verwendet zu haben.

[1] Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 138, (1902).

[2] *Chem. News* **86** (1902), 3.

[3] Royal Commission on Arsenical Poisoning, Final Report. II, S. 58, London.

[4] *Journ. Soc. Chem. Ind.* **25** (1906), 507.

[5] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **21** (1899), 133.

Neben den angeführten Autoren sind ohne Zweifel noch viele andere imstande gewesen, die Gutzeitreaktion zur angenäherten Analyse zu benutzen. Aber wir haben keine sorgfältige Untersuchung der Bedingungen auffinden können, unter denen die Reaktionen quantitativ mit einiger Genauigkeit angewendet werden könnte.

Die Hauptschwierigkeit bei der Unterscheidung zwischen Flecken, die durch verschiedene Mengen von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat oder Quecksilberchloridpapier entstehen, liegt in dem Umstand begründet, dafs die Reaktion zum Teil auf der Oberfläche und zum Teil in der Faser des Papieres stattfindet. Aufserdem ist eine einzige Schicht von Papier nicht immer ausreichend, allen frei gemachten Arsenwasserstoff zurückzuhalten, und Flecke von gleichen Mengen Arsenwasserstoff sind nicht immer von der gleichen Dichtigkeit. Diese Schwierigkeiten verschwinden fast gänzlich, wenn man den Arsenwasserstoff nicht gegen die Oberfläche, sondern an ihr entlang wirken läfst. Das Prinzip der Modifikation, welches wir demnach vorschlagen, um die Gutzeitsche Reaktion einer genauen quantitativen Anwendung fähig zu machen, besteht darin, dafs der Arsenwasserstoff über einen mit Quecksilberchlorid imprägnierten Papierstreifen geleitet wird, worauf sodann das so erhaltene farbige Band mit einer Reihe von Farbstreifen verglichen wird, die aus bekannten Mengen einer normalen Arsenlösung hergestellt worden sind. Wir glauben, dafs der Mifserfolg von Thomson lediglich auf die unzweckmäfsigen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist.

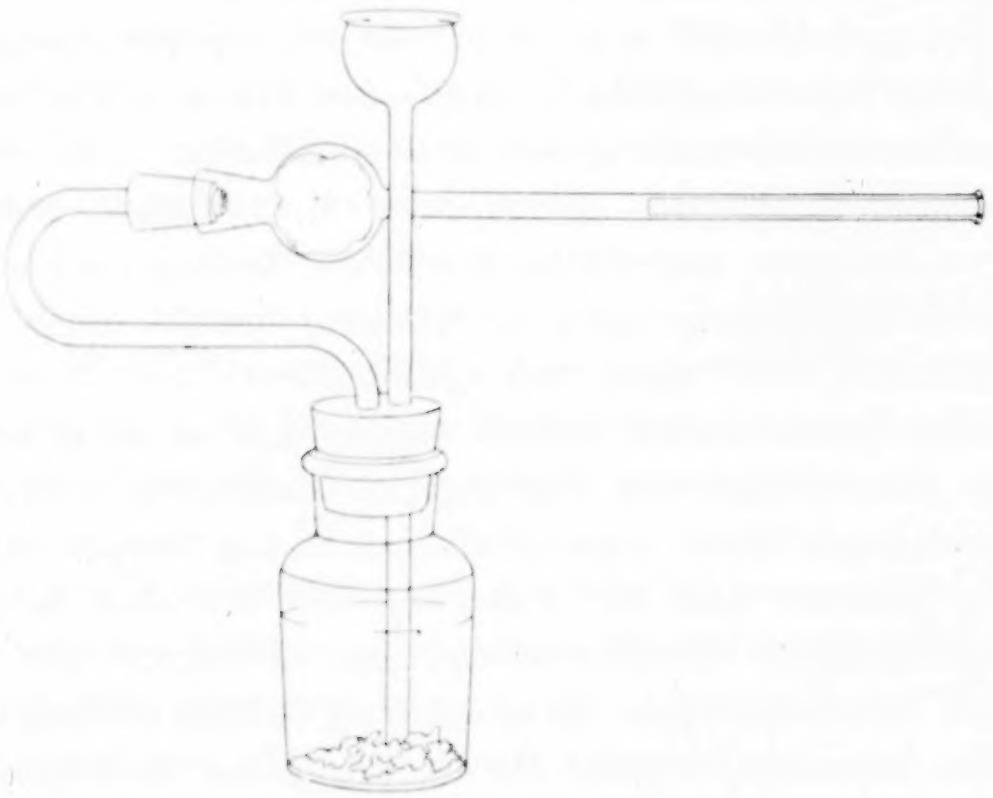
Unsere Versuche haben nicht nur den Schlufs bestätigt, zu dem die meisten Chemiker, welche die Gutzeitschen Reaktionen untersucht haben, kamen, dafs nämlich die Anwendung von Quecksilberchlorid vom qualitativen Standpunkt der Anwendung des Silbernitrats überlegen sei, sondern es hat sich auch gezeigt, dafs das erstere Reagens für die quantitative Analyse vorzuziehen ist.

Eine sorgfältige Untersuchung der Bedingungen der Reaktion nach den oben angegebenen Prinzipien, welche zum gröfsten Teil ohne Kenntnis der Arbeiten der erwähnten Autoren ausgeführt wurde, hat gezeigt, dafs die Reaktion zur Basis einer einfachen und ziemlich genauen Methode gemacht werden kann, ohne dafs gröfsere Vorsichtsmafsregeln erforderlich sind, als die gewöhnlich üblichen.

Das Verfahren

Empfindliches Quecksilberchloridpapier. Für diesen Zweck benutzten wir zuerst ein weiches Filterpapier von dichter

Struktur; später aber verwandten wir mit gröfserem Vorteil ein kalt gepreſstes Zeichenpapier von WHATMAN. Das letztere ergibt nicht nur bessere Resultate in der Farbe, sondern widersteht auch wegen seiner gröfseren Stärke besser einer folgenden Behandlung zur Entwickelung oder Identifizierung der Farbe. Ein Quadratmeter dieses Papiers wiegt ungefähr 160 g. Es wird in Streifen geschnitten, die gleichmäfsig 4 mm breit sind. Wir benutzten für diesen Zweck ein sorgfältig hergestelltes Messinglineal von genau dieser Breite. Das Schneiden kann mit einem scharfen Messer erfolgen, genauer und schneller läfst es sich jedoch mit der Maschine ausführen, die in jeder Druckerei zu finden ist.



Die Streifen, die sauber und frei von Staub sein müssen, werden imprägniert, indem man sie wiederholt durch eine 5 %ige Lösung von umkrystallisierten Quecksilberchlorid hindurchzieht, bis sie vollständig durchweicht sind. Sie werden dann zum Trocknen auf ein horizontales Gestell von Glasröhren oder Glasstäben gelegt und, wenn sie trocken sind, sofort in 7 cm lange Stücke geschnitten, wobei man die Enden, an denen sie während des Imprägnierens gehalten wurden, verwirft. Ein Bündel dieser Streifen wird in einem verschlossenen Rohr oder in einer Flasche über Calciumchlorid, welches mit Baumwolle bedeckt ist, in der Dunkelheit bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Der Reduktionsapparat (siehe die Figur). Dieser Apparat besteht aus einer Glasflasche von 30 ccm Inhalt, die mit einem

reinen Gummistopfen mit zwei Bohrungen verschlossen ist. Durch die eine der Bohrungen geht ein kleines Trichterrohr von etwa 15 cm Länge, welches am unteren Ende bis auf etwa 1 mm eingezogen ist, auf dem Boden der Flasche. In der anderen Bohrung sitzt ein zuerst im rechten Winkel und dann in derselben Ebene zurückgebogenes Rohr von der Form eines ⊂. Hieran ist mit Hilfe eines Gummistopfens ein kurzes Kugelrohr von ungefähr 12 mm Durchmesser befestigt, das in einem längeren Rohr endigt, dessen Durchmesser etwas über 4 mm beträgt. Die Kugel dieses Rohres (Niederschlagsrohr) ist mit sauberer absorbierender Baumwolle gefüllt, die über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, um gleichförmige Trockenheit zu sichern. Anstatt des Kugelrohres kann auf den Gummistopfen des Ausflufsrohres auch ein kurzes Glasrohr von 12 mm Durchmesser gesetzt werden, in das die Baumwolle gebracht wird und an welches durch einen anderen Gummistopfen das Niederschlagsrohr befestigt wird.

Die Einfachheit und Kompaktheit dieses Apparates erlaubt eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander auszuführen. Es ist jedoch wichtig, dafs die Kolben von derselben Gröfse sind, und es ist auch ratsam, den übrigen Teil des Apparates möglichst in bestimmter Gröfse zu halten.

Reagenzien. Wir haben Zink und Chlorwasserstoffsäure der Anwendung von Zink und Schwefelsäure vorgezogen, da die Reaktion regelmäfsiger und ohne Zusatz eines Katalysators verläuft. Auch wird die Gefahr der Bildung von Schwefelwasserstoff verringert. Das Zink, welches als „Bertha-Spelter“ bekannt ist, stammt von der New Jersey Zinc Company of New York und erwies sich bei eingehenden Proben als frei von Arsen. Es enthält nicht über 0.019 % Blei und nicht mehr als 0.013 % Eisen. Die Chlorwasserstoffsäure wurde von Baker and Adamson Company in Easton, Pennsylvania, bezogen und enthielt nach sorgfältigen Analysen nicht über 0.02 mg Arsentrioxyd im Liter. Die verwendete Verdünnung (1 Teil Säure auf 6 Teile Wasser) entspricht einer Normalität von ungefähr 1.5. Die bei den Analysen verwendete Menge verdünnter Säure würde nicht über 0.00004 mg Arsentrioxyd enthalten, was aufserhalb der praktischen Grenzen der Empfindlichkeit der Methode liegt.[1] Es konnte keine Spur von Schwefel, Phosphor, Antimon oder

[1] Wir sind der Baker und Adamson Company auch für die Herstellung einer Chlorwasserstoffsäure verpflichtet, die noch weniger Arsen enthielt; die Anwendung dieser Säure wird später bei der Besprechung der absoluten Empfindlichkeit der Methode erläutert werden.

Arsen aus diesen Reagenzien erhalten werden, wenn man mit ihnen lang fortgesetzte blinde Versuche anstellte.

Verfahren. 3 g sorgfältig und gleichförmig granuliertes Zink wurden in den Kolben gebracht und ein Streifen des empfindlichen Papiers in das Niederschlagsrohr, bis zu einer bestimmten Lage hineingeschoben, so dafs sich das Papier ganz im Rohr befand. Hierauf wurden 15 ccm verdünnte Säure durch das Trichterrohr hinzugegeben und die Wasserstoffentwickelung wenigstens 10 Minuten lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit ist die Gasentwickelung so regelmäfsig wie möglich geworden, und die Atmosphäre im Niederschlagsrohr hat einen ziemlich bestimmten Grad der Sättigung mit Wasserdämpfen erreicht. Von diesen beiden Bedingungen hängt hauptsächlich die Gleichförmigkeit der Farbbanden, die aus gleichen Arsenmengen entstehen, ab. Während dieser Zeit wird auch in der Mehrzahl der Fälle die Abwesenheit von Arsen in den Reagenzien und im Apparat festgestellt, dadurch, dafs auf dem empfindlichen Papier keine Färbung eintrat. Die Blindversuche können aber so lange fortgesetzt werden, wie es die Umstände erfordern.

Die zu prüfende Lösung wird dann entweder ganz oder in aliquoten Teilen, die gewogen oder gemessen werden können, eingeführt. Im ersteren Falle benutzen wir ein mit Seitenansatz versehenes Reagensrohr von ungefähr 30 ccm Inhalt und wägen bis auf die zweite Dezimale. Wenn nicht die Arsenmenge aufserordentlich klein ist, ist es nicht erforderlich, die gesamte Lösung hinzuzufügen. In diesem Falle darf jedoch das Volumen offenbar nicht über 15 ccm betragen, wegen des Inhaltes des Kolbens.

Nach Einführung der Lösung erscheint die Farbe auf dem Papier in wenigen Minuten und die Abscheidung erreicht ihr Maximum nach etwa 30 Minuten. Das so erhaltene farbige Band wird dann mit einer Reihe von Normalbanden verglichen. Aus der so bestimmten Arsenmenge und der Flüssigkeitsmenge, aus der die Färbung erhalten war, ist dann die Berechnung des Arsens in der ganzen Lösung leicht möglich.

Normalfarbbanden. Eine Normallösung wird hergestellt durch Auflösung von 1 g umsublimiertem Arsentrioxyd in einer kleinen Menge arsenfreiem Natriumhydroxyd, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Verdünnen auf 1 l mit frisch ausgekochtem Wasser. Von dieser Lösung (I) werden 10 ccm mit frisch ausgekochtem Wasser auf 1 l verdünnt und geben so die Lösung II, welche 0.01 mg Arsentrioxyd oder 10 Mikromilligramm (mmg) im

Kubikzentimeter enthält. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Methode haben wir auch Lösungen hergestellt, die nur 1 mmg (III) und 0.1 mmg (IV) im Kubikzentimeter enthielten.

Mit bestimmten Mengen der Lösung II, die aus einer Bürette abgemessen waren, wurde eine Reihe von Farbbanden nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt, wobei für jede Probe eine neue Beschickung mit Zink und Säure erfolgte. Die Tafel III, Fig. 1 zeigt in Farben die wirkliche Gröfse des Satzes der von uns hergestellten Banden, welche den folgenden Arsenmengen in Mikromilligrammen entsprechen: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70. Die Farbe des niedrigsten Wertes ist zitronengelb; sie tönt sich von diesem über orangegelb bis rotbraun bei den höheren Werten ab.

Aufbewahrung und Entwickelung der Farbbanden. Das schnelle Verbleichen der Flecken ist ein ernsthaftes Hindernis für die Anwendung der Gutzeitschen Reaktion für quantitative Zwecke gewesen, und es wurde sehr bald offenbar, dafs Mittel zur Erhaltung der Farbbanden gefunden werden mufsten, bevor das Verfahren als wirklich praktisch anwendbar betrachtet werden konnte. Es war klar, dafs die Hauptfaktoren bei der Änderung der Farbe, Licht und Feuchtigkeit waren, und zwar war die letztere bei weitem am wichtigsten. Über den Mechanismus der Reaktionen bei der Bildung der Farbe und bei ihrer Zersetzung mit Wasser gaben die älteren Untersuchungen über diese Reaktionen keine hinreichende Auskunft.

Die alte Untersuchung von Rose[1] über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf überschüssiges Mercurichlorid in Lösung zeigte, dafs sich ein gelbbrauner Niederschlag von der empirischen Formel $AsHg_3Cl_3$ bildet. Dieser sollte nach der Auffassung von Rose aus Mercurochlorid und einer Verbindung von Quecksilber und Arsen bestehen, der die Formel As_2Hg_5 zugeschrieben werden kann.

Mayençon und Bergeret[2] betrachten die Verbindung als Gemisch von Arsen und Mercurochlorid.

Franceschi[3] leitete — offenbar ohne Kenntnis von Roses Arbeit — Arsenwasserstoff durch eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid. Die Flüssigkeit wurde zuerst hellgelb, dann rot und es fiel eine Substanz aus, die zuerst gelb war, mit zunehmender Menge des Gases aber dunkelrot „von der Farbe des spanischen

[1] *Pogg. Ann.* **51** (1840), 423.
[2] *Compt. rend.* **79** (1874), 118.
[3] *L'Orosi* **13** (1890), 289.

Tabaks“ wurde. Für diese Verbindung nimmt Franceschi nach Analyse und Eigenschaften die Formel $AsHHg_2Cl_2$ an, welche er schreibt $As\begin{cases}H\\HgCl\\HgCl\end{cases}$.

Lohmann,[1] der die Resultate von Franceschi nicht erwähnt, findet, dafs die Reaktion in ähnlicher Weise verläuft. Das rote Produkt zersetzte sich jedoch mit Wasser unter Schwarzfärbung und zwar mit solcher Geschwindigkeit, dafs eine Analyse nur mit den Zersetzungsprodukten vorgenommen werden konnte. Hieraus wurde die Formel $AsHg_3Cl_3$ abgeleitet. Lohmann nimmt an, dafs die Reaktion immer nach der Gleichung

$$3\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHg_3Cl_3 + 3\,HCl$$

verläuft, einerlei, ob die Fällung vollständig ist oder nicht, und dafs die Zersetzung des Produktes in Gegenwart von Quecksilberchlorid zu Arsen und Mercurochlorid führt, während in Abwesenheit von Mercurichlorid Quecksilber, arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure die Produkte sind.

Partheil und Amort[2] erwähnen die von Franceschi angegebene Formel $AsHHg_2Cl_2$, nahmen aber offenbar an, dafs sie sich auf dem gelben Stoff bezieht (wenn dieser in der Tat existiert) und nicht auf den roten, was sich jedoch klar aus Franceschis Arbeit ergab. Unter dieser Annahme, und gestützt auf Lohmanns Untersuchung halten sie die folgende Gleichung für den Ausdruck der Reaktion bei der Bildung des gelben Körpers:

$$2\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHHg_2Cl_2 + 2\,HCl,$$

und für die roten Körper nehmen sie die folgende Gleichung an:

$$3\,HgCl_2 + AsH_3 = AsHg_3Cl_3 + 3\,HCl.$$

Diese Reaktionen wurden von Franceschi und von Lohmann angegeben, aber beide Autoren hatten mit dem roten Körper zu tun. Partheil und Amort nehmen weiterhin für diese Stoffe die folgende Struktur an: $As\begin{cases}H\\HgCl\\HgCl\end{cases}$ und $As\begin{cases}HgCl\\HgCl\\HgCl\end{cases}$.

Beim Einleiten eines Überschusses von Arsenwasserstoff in die

[1] *Pharm. Ztg.* **36** (1891), 748 u. 756.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 594.

Lösung, in der der rote Körper suspendiert ist, erhielten Partheil und Amort einen schwarzen Niederschlag, dem sie die Formel As_2Hg_3 zuerteilen und diese wird gestützt durch die Reaktionen mit Alkyljodid, die diese Autoren in der folgenden Mitteilung beschreiben.[1]

Die Untersuchung ist etwas vollständiger in einer späteren Arbeit von Partheil wiedergegeben.[2] Bei teilweiser Fällung einer Quecksilberchloridlösung durch Arsenwasserstoff wurde ein gelber Stoff erhalten, dem nach einer einzigen Analyse einer offenbar unreinen Substanz die Formel AsH_2HgCl zugeschrieben wurde. Nach diesem Versuch und aus den Ergebnissen von Franceschi und Lohmann schliefst Partheil, dafs den beiden oben angeführten Substanzen eine dritte mit der Struktur $As\begin{cases}H\\H\\HgCl\end{cases}$ beigefügt werden müsse.

Während der Augenschein offenbar zeigt, dafs der Wasserstoff des Arsenwasserstoffes durch die Mercuro-Chloridgruppe in gröfserem oder kleinerem Umfange ersetzt wird, scheint die Formel der roten Substanz uns nicht endgültig bewiesen zu sein und die Zersetzungsreaktionen sind entschieden noch zweifelhaft. Bisher ist nichts aufgezeigt worden, um endgültig das Verhältnis der gelben Verbindung oder der Verbindungen, wenn solche existieren, zu der roten zu erklären. Mangel an Zeit verhinderte uns, jetzt diese Reaktion quantitativ zu untersuchen, aber es ist zu hoffen, dafs die Untersuchung später von einem von uns wieder aufgenommen wird. Nichtsdestoweniger haben die folgenden qualitativen Reaktionen es möglich gemacht, die Farbbanden so zu behandeln, dafs sie beträchtliche Zeit aufbewahrt werden können, entweder in ihrer ursprünglichen Form oder durch eine Art Entwickelung und Fixierung.

Die Entfernung des relativ grofsen Überschusses von Mercurichlorid aus dem Papier durch Behandeln mit absolutem Äther oder Alkohol beseitigte die Schwierigkeit nicht, da die Farben schnell verblichen, selbst wenn sie im Dunkeln und über Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Wie bekannt, wird die Farbe durch Kochen mit Wasser schnell gebleicht. Kaltes Wasser wirkt langsamer, so dafs sich die Farbe erst nach einem oder zwei Tagen verändert und dann wird sie nicht gebleicht, sondern in ein mattes Grau ver-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 596.
[2] *Archiv d. Pharm.* **237** (1899), 121.

wandelt. Bird[1] und ebenso Goode und Perkin[2] haben die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die ursprüngliche Farbe beobachtet, die dadurch beträchtlich verändert wird. Goode und Perkin erwähnten auch die Einwirkung von Ammoniak auf die ursprüngliche Färbung, benutzten aber diese Wirkung nicht zur Herstellung von Normalfärbungen.

Durch den offenbaren Einflufs auch von geringen Mengen Feuchtigkeit wurden wir dazu geführt, den Vorschlag Panzers[3] für die Normalspiegel bei dem Marshverfahren auch für die Aufbewahrung unserer Normalen anzunehmen. Ein trockenes, sauberes Glasrohr von 5 mm Durchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und am Boden mit einer geringen Menge Phosphorpentoxyd beschickt, das mit etwas trockener Baumwolle bedeckt ist. Der Streifen wird dann mit dem gefärbten Ende nach unten in das Glas hineingebracht, mit einem Tropfen Canadabalsam befestigt, worauf man das Rohr zuschmilzt. Die Sätze der so hergestellten Normalfärbungen können mehrere Monate benutzt werden, obwohl der Glanz der Farbe nach einigen Wochen verloren geht.

Die Farbbanden können durch Behandlung mit ziemlich konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (etwa 6 fach normal, d. h. ein Teil Säure auf einen Teil Wasser) entwickelt werden. Dies geschieht in einem kleinen Reagensglas, bei einer Temperatur von nicht über 60° und nicht länger als 2 Minuten, weil sonst bei dieser Konzentration der Säure das Papier leicht zerstört wird. Der Streifen wird hierauf sorgfältig mit fliefsendem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Farbe auf den feuchten Streifen ist bei den höheren Arsenwerten ein glänzendes Dunkelrot, während die kleineren Mengen ein tieferes Gelb zeigen als ursprünglich. Die Länge der Banden ist beträchtlich gröfser als vorher. Beim Trocknen werden die Farben matter. Auch diese Papierstreifen müssen, wie oben beschrieben, mit Phosphorpentoxyd eingeschmolzen werden; sie sind etwas haltbarer als der ursprüngliche Farbensatz. Die Tafel III, Fig. 2 stellt die Normalfärbungen dar, die durch Entwickeln der ursprünglichen Streifen mit Chlorwasserstoffsäure erhalten sind. (Taf. III, Fig. 2.)

Wird das ursprüngliche Farbband einige Minuten lang mit Normal-Ammoniumhydroxyd behandelt, so entsteht eine dichte kohlschwarze Färbung von etwas gröfserer Länge, als der ursprüngliche

[1] l. c.

[2] l. c.

[3] *Zentralbl.* **74** (I) (1903), 821.

Streifen zeigte. Diese Farbe ist weit haltbarer als die anderen, nichtsdestoweniger ist es erforderlich, die trockenen Streifen unter Anwendung von frischem gepulverten ungelöschten Kalk, an Stelle von Phosphorpentoxyd, in Glas einzuschmelzen. Die Tafel III, Fig. 3 zeigt den Normalsatz, der durch Entwickelung der ursprünglichen Farben mit Ammoniak erhalten wurde. (Tafel III, Fig. 3.)

Allgemeine Vorsichtsmafsregeln.

Für die Reduktion des Arsens sind keine anderen Vorsichtsmafsregeln erforderlich, als die, welche auch bei der sorgfältigen Ausführung der Berzelius-Marshschen Methode mit kleinen Mengen angewendet werden müfsten. Die zu reduzierende Lösung darf keine störenden organischen Substanzen enthalten und auch keine Metalle, die die Bildung von Arsenwasserstoff vorzögen oder verhindern. Schwefel darf nicht in einer Form vorhanden sein, die zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann. Es ist wohl bekannt, dafs kleine Mengen Schwefelwasserstoff die Gutzeitsche Reaktionen stören, und es ist bei den meisten Analytikern Gebrauch, den Arsenwasserstoff über Papier oder Baumwolle mit Bleiacetat oder sogar durch eine Bleilösung zu schicken, bevor er auf das Mercurichlorid trifft. Da wir sorgfältig vor der Prüfung den Schwefel ausgeschlossen hatten, so hielten wir dies nicht für erforderlich, aufser in bestimmten Fällen, wo es bei einem hinreichend langen Niederschlagsrohr sehr einfach ist, einen mit normalem Bleiacetat getränkten und dann getrockneten Papierstreifen einzuführen. Phosphite und Hypophosphite werden gleichfalls vor Einführung der Lösung oxydiert werden, aber bei gewöhnlichen Arbeiten ist die Gefahr, die von kleinen Mengen Phosphorwasserstoff droht, welche aus zufällig vorhandenen reduzierbaren Phosphorverbindungen entstehen, nicht grofs. Antimon mufs natürlich abwesend sein, doch stören sehr kleine Mengen von Antimonwasserstoff die Erkennung des Arsens nicht, obwohl sie seine Bestimmung verhindern können. Freie Salpetersäure mufs vermieden werden. Arsenate erfordern eine besondere Behandlung, wie weiter unten besprochen werden mufs.

Besondere Vorsichtsmafsregeln.

Um vollkommene Gleichmäfsigkeit in der Länge und Farbe der Banden aus derselben Menge Lösung zu erreichen, müssen die folgenden Punkte beobachtet werden:

1. Die Reduktionskolben müssen von gleicher Gröfse, und die Niederschlagsröhren von gleicher lichter Weite sein.

2. Die Menge des Zinks mufs immer dieselbe sein, auch ist gleichmäfsige Körnung erforderlich.

3. Volumen und Konzentration der Säure mufs bestimmt sein.

4. Die absorbierende Baumwolle mufs vollkommen sauber und ziemlich trocken sein; sie wird deswegen am besten vor dem Gebrauch in einem Exsiccator aufgehoben. Die angewandte Menge sollte in jedem Fall ungefähr dieselbe sein, sie soll in das Kugelrohr immer gleichmäfsig dicht hineingepreſst werden.

5. Das empfindliche Papier mufs mit einem Gas in Reaktion treten, in dem die Feuchtigkeit möglichst konstant ist. Aus diesem Grunde darf man das Papier nicht feucht werden lassen, und das Gas kann nicht getrocknet werden. Im ersten Falle würde das Band kurz und unvollkommen schattiert sein, im letzteren wäre die Färbung über die ganze Länge des Streifens verteilt, oder es entginge sogar ein Teil des Arsenwasserstoffes der Einwirkung des Papiers. Dieses haben wir gezeigt, indem wir an den Apparat ein Hartglasrohr mit Capillare ansetzten, in der wir beim Erhitzen einen Arsenspiegel erhielten. Umgekehrt wurde unter sorgfältig regulierten Bedingungen keine Andeutung für Entweichen von Arsen gefunden, weder durch Anwendung eines heifsen Rohres, noch durch Einführung eines zweiten Streifens von empfindlichem Papier.

6. Nach 10 oder 12 Versuchen mit demselben Kolben wird die Atmosphäre des Niederschlagrohres zu feucht und dementsprechend sind die Banden zu kurz. Es ist dann erforderlich, die Baumwolle zu ersetzen. Um einen hinreichenden Sättigungsgrad beim nächsten Versuch zu haben, mufs die Wasserstoffentwickelung vor Zusatz der zu prüfenden Lösung längere Zeit dauern als gewöhnlich, z. B. eine Stunde lang. Diese vorläufige Sättigung kann auch zweckmäfsig dadurch erreicht werden, dafs man Zink und Säure über Nacht im Apparat läfst.

Durch Einhaltung dieser Vorsichtsmafsregeln haben wir ziemlich gleichmäfsige und regelmäfsige Farbbanden aus gleichen Mengen von Arsen erhalten, indem wir einen Apparat von bestimmter Gröfse, Reagenzien bestimmter Konzentration und sorgfältig imprägniertes Papier benutzten und das arsenhaltige Gas über das Papier mit möglichst sorgfältig geregelten Feuchtigkeitsgehalt leiteten. Ohne diese Vorsichtsmafsregeln die keine grofse Sorgfalt erfordern, gibt die Methode keine guten quantitativen Resultate.

Analytische Daten.

Das Verfahren wurde, soweit es die Bestimmung des Arsens in einer eigens für die Reduktion bereiteten Lösung betrifft, durch Analyse der folgenden Lösungen mit verschiedenem Arsengehalt geprüft, die mit Ausnahme von Nr. 5, 8, 7 und 9 dem Analytiker unbekannt waren. Bei Analyse 9 war das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden. Bei Nr. 5, 8, 7 und 9 erfolgte der Vergleich mit einer Normalskala, die über drei Monate aufbewahrt war und die Angaben der Farbbänder wurden bestätigt durch die Normalen, welche durch Entwickelung der ursprünglichen Banden mit Ammoniak erhalten waren.

Tabelle 1.

Nr. der Analyse	Angew. As_2O_3 in mg	Gesamtgew. der verd. Lsg. in g	Gew. d. zur Analyse verwendet. verd. Lösung in g	Ablesung am Farbband in mg	Gef. As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 Mittel in mg	Gef. As_2O_3 in %
6	0.05	21.21	5.75	0.009	0.033	0.038	76
			6.05	0.012	0.043		
8	0.10	24.13	5.74	0.024	0.100	0.096	96
			7.16	0.027	0.091		
2	0.25	24.95	3.5	0.037	0.26	0.25	100
			2.7	0.025	0.23		
1	0.50	26.11	1.0	0.018	0.47	0.49	98
			1.3	0.025	0.50		
7	1.00	25.02	0.39	0.014	0.90	0.91	91
			0.76	0.028	0.92		
9	1.00	23.76	0.35	0.013	0.88	0.99	99
			0.48	0.022	1.09		
3	1.50	23.88	0.47	0.027	1.37	1.37	92
			0.47	0.027	1.37		
4	2.00	25.51	0.66	0.055	2.15	1.95	98
			0.51	0.035	1.75		
5	2.50	27.04	0.19	0.015	2.13	2.19	88
			0.34	0.028	2.24		

Mittlerer Prozentgehalt: **93**

Wir glauben nicht, dafs das Verfahren unter gewöhnlichen Umständen genauer ist als auf 5—10 %.

Analytische Bemerkungen.

Empfindliches Papier. Wir haben gefunden, dafs das trockene und unter Lichtausschlufs aufbewahrte präparierte Papier seine Empfindlichkeit nicht nach mehreren Monaten merklich verliert. Beim langen Aufbewahren findet offenbar eine sehr geringe Reduktion der Mercurochlorids statt, da ein altes Papier nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und dem Waschen eine schwache Dunkelfärbung mit Ammoniak oder Aurichlorid gibt (wegen dieser Probe s. u.); obwohl diese Änderung das Resultat nicht sehr beeinflufst, ist es besser, kein Papier zu benutzen, welches sehr lange aufbewahrt worden ist.

Im Gegensatz zu Goode und Perkin[1] haben wir es nicht für vorteilhaft gefunden, Mercuribromid an Stelle des Chlorides zu benutzen. Weder die wässerige Lösung des ersteren, welche überdies zu verdünnt ist, noch die alkoholische Lösung, gibt ein Papier von gröfserer Empfindlichkeit, als das mit dem Chlorid bereitete. Die alkoholische Lösung des Chlorids, welche schneller verdampft, hinterläfst eine weniger ebene Oberfläche des Salzes auf dem Papier, als man bei der langsameren Verdampfung der wässerigen Lösung erhält.

Apparat. Bisweilen ist es notwendig, gröfsere Mengen arsenhaltiger Lösung zu prüfen, wobei man natürlich eine gröfsere Reduktionsflasche benutzen mufs. In diesem Falle sind geringe Abänderungen des Verfahrens erforderlich, und die absolute Empfindlichkeit der Methode kann etwas geringer sein.

Wir haben kein Anzeichen dafür gefunden, dafs aus den Gummistopfen des Apparates arsenhaltige Verunreinigungen gebildet werden, und wir haben deswegen die Einfachheit des Apparates nicht dadurch vermindert, dafs wir ihn ganz aus Glas herstellten. Die Stopfen wurden vor dem Gebrauch mit verdünntem Alkali gekocht und gewaschen.

Es scheint uns sicher zu sein, dafs auch die elektrolytische Reduktion der Lösung erforderlichenfalls zur Anwendung kommen kann, obwohl wir allerdings nach dieser Richtung keine Versuche ausgeführt haben.

Reagenzien. Aus der Empfindlichkeit des Verfahrens, wie weiterhin besprochen wird, ergibt sich, dafs das von uns benutzte Zink offenbar sehr wirksam war. In der Tat beträgt die vor-

[1] l. c.

handene Eisenmenge, von der nach den Untersuchungen von SHAPMAN und LAW[1], PARSONS und STEWART[2] u. a. die mangelhafte Wirksamkeit der meisten Zinkproben abhängt, nur $^1/_7$ der Menge, welche in dem Zink von CHAPMAN und LAW vorhanden war, das sich noch für das MARSHsche Verfahren als hinreichend wirksam erwies.

Wir haben in dieser Beziehung auch den Einflufs der Gegenwart anderer Metalle auf die Wirksamkeit des Zinks geprüft. Dafs durch Zusatz von Platinchlorid oder Cuprisulfat Arsen zurückgehalten werden kann, ist wohl bekannt, und wurde auch von dem einen von uns[3] vor mehreren Jahren bestätigt. Wurde unser Zink mit blankem Platinblech unter Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Berührung gebracht, so konnte nach dem MARSHschen Verfahren niemals ein Verlust von Arsen beobachtet werden. In ähnlicher Weise findet auch keine Verminderung der Feinheit unserer Methode statt, wenn Platinblech angewendet wird. Die Benutzung von Zinkmetall, das nach dem Verfahren von LOCKEMANN[4] sorgfältig mit Kupfer bedeckt ist, macht keinen Unterschied in den Resultaten, und dieses gilt auch für Zusatz von Zinn- oder Bleisalzen zur Lösung, während der Reduktion.

Das Zink wird gekörnt, indem man das in einer Porzellankasserolle geschmolzene Metall aus einer Höhe von 6 Fufs durch ein heifses Porzellansieb in kaltes Wasser von 2 Fufs Tiefe gieſst.

Die Bestimmung des Arsens in der Chlorwasserstoffsäure wurde mit Proben von 100 ccm auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt. Die Säure wurde bis zu ihrem halben Volumen abdestilliert, wodurch, wie wir in der einer anderen Mitteilung[5] gezeigt haben, alles Arsen ausgetrieben wird. Das Destillat wurde in 35 ccm Salpetersäure aufgefangen und mit einer geringen Menge Schwefelsäure eingedampft. Andererseits wurde die Säure langsam in heifse Salpetersäure eingetropft und das Gemisch verdampft. Die verschiedenen nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Rückstände aus je 100 ccm Säure gaben ganz übereinstimmende Resultate, sowohl nach den Ablesungen an den MARSHschen Spiegeln, wie an den GUTZEITschen Farbbanden. Das Mittel aller Bestimmungen betrug 0.002 mg für

---

[1] *Analyst* **31** (1906), 3.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24** (1902), 1005.

[3] *Proc. Amer. Acad.* **26** (1891), 24; *Amer. Chem. Journ.* **13** (1891), 431.

[4] *Zeitschr. angew. Chem.* **18** (1905), 416.

[5] *Proc. Amer. Acad.* **43** (1907) 327; *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26** (1907); *Z. anorg Chem.* **56** (1907), 153.

100 ccm oder 0.02 mg im Liter. Diese Säure wurde in Ballons verschickt und wir haben keine Zunahme des Arsengehaltes derselben beim Stehen bemerkt, wie aus der Wirkung auf das Glas entstehen könnte, wenn das letztere Arsen enthielte. Es ist jedoch besser, diese Säure sowohl im verdünnten wie im konzentrierten Zustande in Paraffinflaschen zu versenden oder wenigstens aufzubewahren.

Wir haben bemerkt, dafs die Salpetersäure aus dem Ballon, welche keine Reaktion auf Arsen gab, beim langen Stehen Spuren davon aus den Vorratsflaschen aufnahm. Deswegen haben wir auch die Salpetersäure in Paraffinflaschen aufbewahrt. Es wird eine geringe, aber unwesentliche Menge von Paraffin aufgenommen. 50 ccm dieser Säure gaben beim Verdampfen mit geringen Mengen Schwefelsäuren Rückstände, in denen keine Spur Arsen nachzuweisen war. Es mufs berücksichtigt werden, dafs der Rückstand der Salpetersäure das Arsen in Form von Arsensäure enthielt, und dafs das Verfahren dementsprechend in der unten beschriebenen Weise abgeändert werden mufs.

Die zweite Probe von Chlorwasserstoffsäure, welche in der Fufsnote oben erwähnt ist, war in Paraffin versandt worden und ebenso wurde auch die verdünnte Säure aufgehoben. Zwei Proben von 100 ccm von diesen Säuren wurde in Salpetersäure getropft und mit Schwefelsäure verdampft. Die Rückstände wurden mit arsenfreier schwefeliger Säure reduziert und gaben dabei Farbbänder, die 0.3 und 0.5 mmg Arsentrioxyd entsprachen. Dies ist 0.004 mg Arsentrioxyd im Liter äquivalent.

Arbeitsweise. Am Ende eines Versuches wird oft im Inneren des Niederschlagsrohres, wo das Farbband mit dem Glas in Berührung steht, ein geringes ringförmiges Sublimat beobachtet. Bei sehr kleinen Arsenmengen ist dies Sublimat weifs, im allgemeinen jedoch ist es etwas gefärbt. Es ist wahrscheinlich zurückzuführen auf eine Überführung des Quecksilberchlorids entweder durch Verflüchtigung oder durch Kapillarität und eine geringe Farbreaktion kann an dem Niederschlag stattfinden. Die Menge ist ohne Einflufs auf das Ergebnis, das Rohr mufs jedoch vor der abermaligen Benutzung mit trockener Baumwolle gesäubert werden.

Die Temperatur während der Reduktion darf nicht zu sehr steigen, da das Feuchtigkeitsgleichgewicht im Niederschlagsrohr gestört wird, wenn überschüssige Feuchtigkeit in dasselbe eintritt. Aus diesem Grunde ist das Verfahren von Bird,[1] das darin besteht,

[1] l. c.

dafs man die zu reduzierende Flüssigkeit auf den Siedepunkt erhitzt, für unser Verfahren nicht anwendbar.

Wir haben es nicht für vorteihaft gefunden, sehr grofse Zinkmengen anzuwenden, wie vielfach besonders bei dem Marshschen Verfahren empfohlen wird. Auch halten wir es nicht für erforderlich, dafs das Zink vollständig gelöst wird.

Normalbanden. Wir haben lange bemerkt, dafs Lösungen, die 0.01 mg im Kubikzentimeter enthalten beim Stehen eine Änderung erleiden, mit dem Resultat, dafs ein gegebenes Volumen nicht mehr dieselbe Tiefe der Färbung liefert oder beim Marshschen Verfahren nicht mehr dieselbe Intensität des Spiegels gibt, wie gleich nach der Bereitung. Bei verdünnteren Lösungen verläuft die Änderung sehr schnell und die Lösung IV, welche 0.1 mmg im Kubikzentimeter enthielt, kann nach 1 oder 2 Tagen nicht mehr als Normale betrachtet werden. Die Anwendung von ausgekochtem Wasser zum Verdünnen verzögert die Änderung sehr, was zu der Vermutung führt, dafs es sich hierbei um eine Oxydationsreaktion handelt, wobei Arsensäure gebildet wird, die wie weiterhin gezeigt wird, nicht dieselbe Farbentiefe in einer gegebenen Zeit liefert, die einer entsprechenden Menge arsenigen Säure zukommt. Trotzdem vermehrt die Behandlung einer alten Lösung mit schwefeliger Säure nicht die aus einer bestimmten Menge derselben entstehende Arsenmenge, soweit wir bestimmen konnten. Lösung IV (0.1 mmg) mufs vor dem Gebrauch frisch hergestellt werden; Lösung II (10 mmg) behält ihre Wirsamkeit einige Wochen und Lösung I (1 mg) darf nicht benutzt werden, wenn sie sehr lange Zeit gestanden hat.

Der Niederschlag der Farbe befindet sich natürlich auf beiden Seiten des Papiers. Wenn der Streifen die Röhre genau in zwei Teile teilt und der Wasserstoffstrom in beiden Hälften derselbe ist, so müfste die Farbe auf beiden Seiten des Streifens gleich sein. Oft geschieht es jedoch, dafs eine geringe Differenz vorhanden ist und infolgedessen kann das Farbband auf der einen Seite gröfser erscheinen als die Normale und auf der anderen Seite kleiner. Der Normalsatz ist gleichfalls eine Reihe von mittleren, obwohl nicht stark variierenden Farbdichten und bei der Betrachtung von der einen oder der anderen Seite mag er nicht regelmäfsig abgestuft erscheinen. Der Normalsatz sollte in solcher Weise aufgestellt werden, dafs beide Seiten des Streifens geprüft werden können, und die mittlere Dichte des zu prüfenden Streifens sollte mit der mittleren Dichte der Normalen verglichen werden. Die Beurteilung

wird sehr unterstützt durch Behandlung des Bandes oder seines Duplikates mit Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniumhydroxyd (besonders mit dem letzteren) und Vergleichen der Resultate mit den entsprechenden Normalstreifen.

Behandlung der Banden. Was auch immer die Formel der roten Verbindung sein mag, es ist wahrscheinlich, dafs die Reaktion nur in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure vollständig verläuft. Wie bereits früher erwähnt, bleicht die Farbe bei der Behandlung mit Wasser vollständig ab. Kaltes Wasser verursacht ein allmähliches Bleichen, hierauf folgt aber eine sekundäre Reaktion, bei der sich eine graue Substanz bildet. Diese Wirkungsweise des Wassers wurde weiter untersucht durch Behandlung mit Natriumacetat. Eine Reihe von Normalbanden wurde zwei Stunden lang in eine kalte, halbnormale Lösung von Natriumacetat eingetaucht. Die rote Farbe machte einer gleichförmig abgestuften hellgelben Färbung mit einem Stich ins Orange Platz. Der Satz wurde dann nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier noch feucht eingeschmolzen. In 24 Stunden hatte sich die Gelbfärbung in mattes Weifs verwandelt und nur bei den höheren Werten zeigte sich Färbung. Am nächsten Tage fand Änderung in ein schwaches Grau statt, das bei weiterem Stehen dunkler wurde.

Die Schwarzfärbung mit Ammoniumhydroxyd legt die Gegenwart von Mercurochlorid nahe, aber es ist nicht klar, ob eine Zersetzung in Mercurochlorid vor der Bildung der Schwarzfärbung stattfindet. Wird das rote Band mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gewaschen und dann in Ammoniumhydroxyd gebracht, so ist die Farbe kein intensives Schwarz, sondern eher grau im Ton.

Eine andere Reaktion von Interesse findet mit Goldchlorid statt.

Wird das Band nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in ein kleines Reagensglas mit wenigen Tropfen einer $^1/_{100}$-norm. Goldchloridlösung gebracht, so tritt nach 5—10 Minuten eine schöne Purpurfärbung auf. Die Reaktion ist charakteristisch für gröfsere Mengen Arsen.

Die Reaktionen der Bildung, Entwickelung und Zersetzung der Farbbanden können mannigfaltig gedeutet werden; doch ist, wie wir bereits gesagt haben, eine quantitative Untersuchung erforderlich, bevor man nicht nur über die Formel des roten Körpers und den Mechanismus seiner Bildung und Zersetzung, sondern auch über die Existenz einer gelben Zwischenverbindung und ihre Formel eine Meinung äufsern kann.

Bird[1] hat Bettendorfs Reaktion auf die Flecke angewandt und zwar im wesentlichen in der folgenden Weise:

Die Papierschicht mit der Färbung wird mit 1 oder 2 ccm warmer konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, der Auszug mit wenigen Tropfen Brom und Chlorwasserstoffsäure oxydiert und in einem kleinen Reagensglas mit dem gleichen Volumen einer 30%igen Stannochloridlösung behandelt. Beim Erwärmen erscheint die rötlich braune Farbe.

Störungen durch die Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Phosphor und Antimon.

In den Angaben verschiedener Autoren über die von diesen Gasen auf Quecksilberchloridpapier hervorgerufenen Flecke herrscht beträchtliche Verwirrung und selbst gegen Birds sorgfältigere Untersuchung ist einzuwenden, dafs die Beschreibungen nicht mit bezug auf bekannte Hydridmengen gegeben sind. Um zu bestimmen, inwieweit diese Stoffe unser Verfahren beeinflussen, haben wir zuerst durch Versuche festgestellt, wieviel von den einzelnen Hydriden auf dem Quecksilberchloridpapier unter denselben Bedingungen — besonders in derselben Zeit — ein vergleichbares Band gibt. Wir untersuchten dann den Einflufs einer bestimmten Behandlung auf jedes Farbband, und verglichen später den Einflufs jedes Reagenzes auf die vier annähernd äquivalenten Banden.

Schwefelwasserstoff. In eine frisch bereitete Lösung von schwefliger Säure, die keine Reaktion auf Arsen gab, wurde die Schwefelmenge durch Titration mit Jod bestimmt. Es wurde eine Lösung von 1 mg Schwefel im Kubikzentimeter hergestellt und aus dieser wieder eine zweite Lösung mit 0.01 mg im Kubikzentimeter. Von diesen Lösungen wurden je 10, 30, 50 und 70 mmg Schwefel in verschiedene Reduktionskolben gebracht, und die Reaktion 30 Minuten fortgesetzt. Man erhielt blafsgelbe Banden, die etwas dunkler waren als die von Phosphorwasserstoff. Die Länge entsprach denen von 2, 25, 30 und 40 mmg Arsentrioxyd. Nunmehr wurden frische Papierstreifen genommen und jeder Versuch 30 Minuten weiter fortgesetzt. Es wurde keine weitere Färbung erhalten bei dem ersten Versuch; bei den anderen waren die Werte angenähert 1, 5 und 10 mmg. Dies zeigt, dafs unter denselben Bedingungen und in der gleichen Zeit das Band von 50 mmg Schwefel ungefähr die-

[1] l. c.

selbe Länge hat wie das von 30 mmg Arsentrioxyd, und weiter, dafs die Reduktion der schwefeligen Säure nicht wie die der arsenigen Säure in 30 Minuten beendigt ist, sondern längere Zeit erfordert.

Die Farbe des Schwefelbandes wird durch Chlorwasserstoffsäure (6fach normal) etwas aufgehellt, aber nicht wesentlich verändert, auch wird die Länge nicht vergröfsert. Goldchlorid brachte ein schmutziges Lichtbraun hervor. Ammoniak gab auf dem ursprünglichen Band gleichfalls eine lichtbraune Farbe.

Phosphorwasserstoff. Eine Probe von Natriumhypophosphit, die sich bei der Prüfung als arsenfrei erwies, erhielt nach der Analyse 28.94 % oxydierbaren Phosphor (Theorie 29.23). Hiervon wurde eine Lösung hergestellt, die 1 mg Phosphor im Kubikzentimeter enthielt und daraus wurden zwei weitere Lösungen bereitet, die 0.1 und 0.01 mg im Kubikzentimeter enthielten. Von der letzten Lösung wurden 10, 30, 50 und 70 mmg Phosphor 30 Minuten in besonderen Kolben reduziert. Bei der Probe mit 10 mmg entstand keine Färbung, bei 30 mmg eine schwache Andeutung und bei 50 und 70 mmg traten Banden auf, die in der Länge nur 2 und 10 mmg Arsentrioxyd entsprachen. Nach Fortsetzung der Reaktion während weiterer 30 Minuten mit frischen Papierstreifen zeigte sich wieder keine Färbung auf den ersten, eine schwache Andeutung beim zweiten, und etwa 1 und 10 mmg beim dritten und vierten. Es war klar, dafs die Reduktion sehr langsam stattfand. Demnächst wurden angewendet 100, 300 und 500 mmg. Nach 30 Minuten entsprach die Länge des ersten Bandes ungefähr 2 mmg As_2O_3, die des zweiten 30, die des dritten 50 mmg, woraus sich ergab, dafs nicht über $^1/_{10}$ des Phosphors sich in der angegebenen Zeit reduziert hatte. Beim Öffnen der Kolben war der Geruch nach Phosphorwasserstoff stark.

Um aus dem Hypophosphit in der normalen Zeit ein Band zu erhalten, das dem aus 30 mmg Arsentrioxyd gleich ist, sind 200 oder 300 mmg Phosphor notwendig. Die Farbe der Banden war helles Gelb, etwa der Färbung mit Schwefelwasserstoff ähnelnd. Durch Chlorwasserstoffsäure werden die Färbungen hellcitronengelb, aber ohne Zunahme der Länge. Die gelbe Farbe wird am Licht allmählich braun. Goldchlorid wirkt nur sehr langsam, indem zuerst ein charakteristisches Braunrot entsteht, das sich in Purpur umwandelt. Ammoniak wirkt langsamer als auf die Arsenbanden und gibt ein weniger intensives Schwarz.

Antimonwasserstoff. Die Lösungen wurden hergestellt aus reinem Brechweinstein, der frei von Arsen war. Sie enthielten 1.0,

0.1 und 0.01 mg Antimontrioxyd in Kubikzentimeter. Volumina, die 10, 30, 50 und 70 mmg Oxyd entsprachen, wurden in verschiedene Flaschen gebracht und 30 Minuten reduziert. In keinem Falle trat irgendwelche Färbung auf. Chlorwasserstoffsäure bewirkte keine Entwickelung. Goldchlorid brachte langsam eine Purpurfärbung hervor, die schliefslich matter war, als die eines ähnlich behandelten Arsenbandes. Durch Ammoniak wurde das Band ganz schnell schwarz gefärbt und ein Vergleich mit den Arsenammoniaknormalen zeigte Mengen, die ungefähr 20—40% der Arsenwerte entsprachen. Bei weiterer, 30 Minuten langen Reduktion mit frischen Streifen erfolgte keine neue Abscheidung auf dem Papier, die mit Ammoniak entwickelt werden konnte. Bei der Fortsetzung der Versuche erwies es sich als notwendig, 100 mmg Antimontrioxyd hinzuzufügen bevor ein sichtbares Band erzeugt wurde, und 200 mmg bevor das Band die gleiche Länge einnahm wie das von 30 mmg Arsentrioxyd. Die zuerst sichtbare Farbe war ein schwaches Grau, welches mit zunehmenden Mengen dunkler wurde. Die Entwickelung mit Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid oder mit Ammoniak zeigte natürlich, dafs das Papier ursprünglich über eine viel gröfsere Länge angegriffen war, als sichtbar wurde.

Diese Resultate stimmen mit den von Franceschi[1] erhaltenen überein, der durch die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Mercurichlorid einen weifsen Körper erhielt, dem er die Formel $SbH\,Hg_2Cl_2$, analog der von ihm der roten Arsenverbindung beigelegten Formel zuerteilte. Dowzard[2] war gleichfalls nicht imstande, aus 0.01—0.1 mg Brechweinstein einen Flecken auf Quecksilberpapier zu erhalten, während er mit 0.2 mg eine schwach schwärzlichbraune Färbung erzielte, ein Resultat, welches im wesentlichen durch unsere Versuche bestätigt wird.

Vergleich des Einflusses der Reagenzien. Aus den notwendigen Mengen jeder Substanz, wie sie die obigen Versuche ergeben, wurden ungefähr gleiche Farbbänder von Arsen, Antimon, Phosphor und Schwefelwasserstoff mit einer Reduktionsdauer von 30 Minuten hergestellt. Jeder Satz von 4 Streifen wurde dann mit den verschiedenen Reagenzien behandelt und der Einflufs verglichen.

Ursprüngliches Band. Das Arsenband erscheint in wenigen Minuten und ist fast vollständig, bevor die anderen sich zu bilden beginnen. Der Niederschlag ist charakteristisch und nicht zu ver-

[1] *L'Orosi* **13** (1890), 397.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **79** (1901), 715.

kennen. Phosphor- und Schwefelband sind von gleichförmigem blassen Gelb und voneinander ziemlich schwierig zu unterscheiden. Das Antimonband ist schwachgrau.

Einflufs der Luft. Beim Stehen in ziemlich feuchter warmer Luft über Nacht war das Arsenband schwach gebleicht, die anderen unverändert. Bei längerer Dauer der Wirkung der Luft wurde das Phosphorband an der oberen Seite schwachbraun und das Schwefelband wurde am oberen Ende schwachdunkel. Erhitzen auf 105° hat keinen weiteren Einflufs auf die Banden.

Kaltes Wasser. Der ursprüngliche Satz wurde in kaltes Wasser gebracht. Nach 15 Minuten war das Antimonband vollkommen gebleicht, das Phosphorband wurde blasser, während die Arsen- und Schwefelbanden unverändert blieben. Nach 14 Tagen war das Arsen beträchtlich gebleicht aber noch orangerot, während der Phosphor sehr schwachgelb und der Schwefel unverändert blieb.

Heifses Wasser. Der Satz wurde eine Minute mit Wasser gekocht. Arsen- und Antimonband waren grauweifs geworden. Phosphor war zu schwachgelb entfärbt, während Schwefel unverändert blieb. Beim Stehen wurde das Schwefelband lichtbraun.

Chlorwasserstoffsäure. Der Satz wurde mit Chlorwasserstoffsäure (6fach normal) eine Minute lang auf 60° erwärmt und sorgfältig gewaschen. Das Arsenband verlängerte sich hierbei und nahm die gewöhnliche glänzende Rotfärbung an. Das Antimonband wurde schwachgrau. Phosphor wurde glänzend citronengelb und auch die Färbung des Schwefels wurde glänzender, aber nicht so auffällig. Beim Trocknen wurden die Farben matter und am oberen Ende des Schwefelbandes trat ein Streifen dunkelgrau auf.

Goldchlorid. Der getrocknete Satz Papierstreifen wurde nach der letzten Behandlung in Goldchlorid ($^1/_{100}$-norm.) 5 Minuten lang eingetaucht. Das Arsenband wurde sogleich glänzend purpurfarbig; das Antimon änderte sich langsamer. Das Phosphorband nahm langsam eine charakteristische Rotbraunfärbung an und wurde dann purpurn. Die Endfarbe dieser drei Bänder unterschied sich hauptsächlich in der Intensität. Das Schwefelband hatte nur eine schwachbraune Färbung.

Ammoniak. Der Satz wurde 5 Minuten in normales Ammoniumhydroxyd gebracht. Das Arsenband wurde sofort glänzend schwarz. Auch das Antimonband änderte sich schnell, verlängerte sich aber und wurde matter. Das Phosphorband wurde langsam schwarz und zeigte schliefslich nicht die Intensität der anderen

beiden. Das Schwefelband wurde nicht geschwärzt, sondern nahm eine schwache Braunfärbung an, die beim Trocknen etwas dunkler wurde.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs bei einem Farbband von reinem Material, welches innerhalb der 4 mm-Arsennormalen[1] liegt oder gröfseren Werten entspricht, die Differenzierung des Arsens von Antimon, Phosphor und Schwefel vollkommen einfach ist. Bei geringeren Mengen, oder besonders bei Spuren kann keine Verwechselung stattfinden mit Antimon, da dies keine Gelbfärbung des Papiers erzeugt. Bei Schwefel kann zwar das kleine ursprünglich vorhandene Band mit Arsen verwechselt werden, die Behandlung mit heifsem Wasser, Ammoniak und Goldchlorid erlaubt jedoch eine leichte Identifizierung. Mit Phosphor dagegen können leicht Zweifel auftreten, wenn das 2 mm[2]-Band sehr klein ist, da Menge und Länge der Farbe nicht denselben Vergleich wie bei den gröfseren Bändern erlauben. Wie wir jedoch gezeigt haben, gibt selbst 0,1 mg Phosphor während einer Reduktion von 30 Minuten nur eine sehr geringe Färbung, und da dies eine Menge ist, die bei der Herstellung der Lösung für die Analyse leicht oxydiert werden kann, so hat man von kleineren Mengen als 0.1 mg nur wenig Störungen zu fürchten. Solche Mengen können als ganz zufällig betrachtet werden.

Einflufs von Schwefel-, Phosphor- oder Antimonwasserstoff auf die Arsenbänder. Ganz anders dagegen ist es jedoch, wenn die Arsenlösung auch während Reduktion so viel von irgendeinem dieser Gase liefert, wie allein ein Band geben würde, das dem Arsenbande in Länge gleich ist. Dies ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Schwefelwasserstoff. Es wurden 30 mmg Arsentrioxyd und 50 mmg Schwefel in Form der betreffenden Lösungen zusammen in eine Reduktionsflasche gebracht und 30 Minuten reduziert. An Stelle des kurzen, gut definierten Arsenbandes wurde ein Band erzeugt, welches fast $^3/_4$ der Länge des Streifens einnahm und rötlichgelb gefärbt war. Chlorwasserstoffsäure verstärkte die Rotfärbung, aber das Aussehen war nicht entschieden charakteristisch für Arsen. Bei einem anderen ähnlichen Band verursachte Ammoniak schwarze

[1] „4 mm-Arsennormalen“ sind die auf Papier von 4 mm Breite hergestellten Normalen; später werden auch Papiere von 2 mm Breite benutzt. Anmerkung des Übersetzers.

[2] Wegen Anwendung der 2 mm-Banden siehe unten.

Flecken auf rotem Grund. Das Arsen hatte offenbar die Reduktion der schwefligen Säure beschleunigt und das entstehende Band war auf ein Gemisch der Arsen- und Schwefelverbindungen zurückzuführen, die sich über eine gröfsere Fläche ausbreiteten.

Phosphorwasserstoff. Lösungen von 30 mmg Arsentrioxyd und 200 mmg Phosphor wurden in den Kolben 30 Minuten reduziert. Das entstehende Band war länger als bei reinem Arsen, zeigte aber das charakteristische Aussehen des letzteren, nämlich gute Abschattierungen, nur war es etwas heller am oberen Ende. Chlorwasserstoff verwandelte die Farbe in das ausgesprochene Rot des Arsens und die Länge stimmte mit der Chlorwasserstoffnormale von 30 mmg überein. Goldchlorid wirkte langsamer als bei reinem Arsen und gab zuerst ein schwaches Braunrot und schliefslich ein etwas helleres Purpur als der reinen Arsenfärbung entspricht. Es fand offenbar nur geringe Zunahme in der Entwickelung von Phosphorwasserstoff in Gegenwart von Arsen statt und die Arsenverbindung trat in dem „gemischten“ Band nicht merklich zurück.

Antimonwasserstoff. Lösungen mit 30 mmg Arsentrioxyd und 70 mmg Antimonoxyd wurden zusammen 30 Minuten reduziert. Das entstehende Band hatte blafsrote Färbung und war über zweimal so lang wie das Band von 30 mmg Arsenoxyd. Chlorwasserstoffsäure gab keine wesentlich verschiedene Färbung, die beim Trocknen zu einem ziemlich schmutzigen Braunrot verblafste. Die Entwickelung der beiden Wasserstoffverbindungen war offenbar viel schneller erfolgt als bei den einzelnen, und das gemischte Band war länger als den einzelnen Mengen entsprach.

Aus diesen Ergebnissen wird klar, dafs, wenn wir beim Arsen eine Menge Schwefelwasserstoff haben, die noch unter der liegt, welche erforderlich ist, ein Band von derselben Länge wie das Arsen zu geben, das letztere so geändert wird, dafs die quantitative Bestimmung unmöglich und der Nachweis zweifelhaft ist. Da jedoch unvermeidliche Mengen von Schwefelwasserstoff vollständig vom Bleiacetatpapier zurückgehalten werden können, so sollte man auch dann keine Schwierigkeit bei der Bestimmung des Arsens haben, wenn die Lösung nicht sorgfältig vor der Prüfung oxydiert ist. Selbst wenn die Lösung beträchtliche Mengen von reduzierbarem Schwefel enthält, würde das Bleiacetatpapier den Quecksilberchloridstreifen schützen.

Wir haben auch wenig Schaden vom Phosphorwasserstoff zu fürchten, da man eine nicht möglichst vollständig oxydierte Phosphor-

lösung nicht in das Reduktionsgefäfs bringen soll. Zufällige Mengen von Phosphorwasserstoff würden die quantitative Bestimmung des Arsens nicht beeinflussen. Wir haben es nicht für notwendig gehalten, aus diesem Grunde die Angabe von Dowzard,[1] dafs Phosphorwasserstoff durch Cuprochlorid in chlorwasserstoffsaurer Lösung zurückgehalten wird, nachzuprüfen; auch haben wir nicht nach irgendeinem anderen Reagens gesucht, das für diesen Zweck unter den Bedingungen unserer Methode geeignet wäre.

In Gegenwart von Antimonwasserstoff kann Arsen wohl qualitativ erkannt, aber nicht quantitativ bestimmt werden, wenn die Menge des Antimons so grofs ist, dafs sie — falls allein vorhanden — ein dem Arsen gleiches Ammoniakband hervorbringen würde. Aber wir würden auch nicht eine Lösung prüfen, ohne alles etwa darin vorhandene Antimon zu entfernen, und die hierfür vorhandene Methoden sind zufriedenstellend. Geringe Spuren von Antimon würden die Bestimmung nicht beeinflussen.

Ist das Arsen von zwei oder allen drei der fraglichen Stoffe begleitet, was wohl nur selten eintreten wird, so kann deren Einflufs auf die Arsenbestimmung aus dem Vorstehenden vorherbestimmt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dafs geringe Arsenmengen nach unserem Verfahren ohne Gefahr einer Störung durch Schwefel, Phosphor und Arsen bestimmt werden können, vorausgesetzt, dafs die zu prüfende Lösung so sorgfältig wie möglich von diesen Substanzen befreit worden, und dafs aufserdem ein Streifen Bleipapier vor dem Reagenspapier angebracht worden ist.

Wegen des verhältnismäfsig seltenen Auftretens der Wasserstoffverbindungen von Selen und Tellur und der Unwahrscheinlichkeit, dafs sie in gewöhnlichen Fällen vorhanden sind, haben wir ihr Verhalten gegen Mercurichloridpapier nicht geprüft. Nach Analogie kann man folgern, dafs ihre Reaktionen in kleinen Mengen der des Schwefelwasserstoffs ähnlich sind. In dieser Beziehung bemerken wir, dafs Rosenheim[2] feststellt, dafs Selenwasserstoff auf die Gutzeitsche Probe keinen Einflufs ausübt, wenn er nicht in grofsen Mengen vorhanden ist, wobei dann Bleiacetatpapier benutzt wird.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der obigen Versuche in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1] l. c.

[2] *Chem. News* **83** (1901), 277.

Tabelle 2.

Reaktion der Farbbanden
im Bereich der Arsennormalen aus annähernd äquivalenten Mengen von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Element	Zur Reduktion angewandten Menge in mg	Ursprüngl. Band	Einwirkung von Luft	Kaltes Wasser	Heifses Wasser	Chlorwasserstoffsäure	Goldchlorid	Ammoniak
As	30 (As_2O_3)	orangegelb bis rot	etwas verblafst	beträchtl. gebleicht	grauweifs	dunkelrot	hellpurpurn	dichtschwarz
Sb	200 (Sb_2O_3)	schwachgrau	unverändert	gebleicht	grauweifs	grau	mattpurpurn	mattschwarz
P	200 P	blafsgelb	blafsbraun, wo dem Licht ausgesetzt	beträchtl. gebleicht	schwachgelb	hellcitronengelb	rotbraun bis purpurn	grauschwarz
S	50 (S)	mattgelb	unverändert	unverändert	unveränd. beim Stehen lichtbraun	hellergelb	schwachbraun	blafsbraun

Das Verfahren bei Gegenwart von Arsenaten.

Es ist wohl bekannt, dafs die Reduktion einer Arsenatlösung zu Arsenwasserstoff langsamer verläuft, als die eines Arsenits. Diesem trägt man dadurch bei dem Marshschen Verfahren Rechnung, dafs man, wenn Arsensäure vorhanden ist, längere Zeit reduziert, etwa eine volle Stunde oder bei kleinen Mengen noch länger. Da die Abscheidung des Spiegels nur in einem verhältnismäfsig kleinen Raum erfolgt, so werden Gröfse und Aussehen nicht merklich innerhalb der Grenzen der Normalen verändert durch die langsamere Anhäufung der Arsenpartikeln. Bei der Gutzeitschen Probe liegt der Fall aus zwei Gründen anders. Die Bildung der Farbbanden erfolgt auf einer gröfseren Oberfläche und der Normalsatz ist auf Abscheidung der Färbung in kurzer Zeit basiert, welche ihrerseits wieder mit einer verhältnismäfsig schnellen Reduktion der arsenigen Säure zusammenhängt. Während dieser kurzen Zeit wird nicht nur, wenn Arsensäure vorhanden ist, einiges Arsen der Reduktion entgehen, sondern die langsamere Ansammlung der Partikeln

wird auch ein kürzeres Band ergeben. Deswegen wird bei einer als Arsenat gegebenen Arsenmenge die Ablesung an der Färbung nach 30 Minuten unweigerlich zu niedrig sein. Die folgende Reduktion kann in Teilen 60—90 Minuten lang mit erneuerten Streifen geprüft werden, obwohl die Farben der letzten Fraktionen nur durch die 2 mm-Streifen gezeigt werden können (siehe unten). Die Intensität der Farbe in 30 Minuten ist, wie wir wiederholt gezeigt haben, ziemlich bestimmt. Sie geht selten über 50% der Normalen hinaus und bleibt selten unter 40%. Die gebildeten Banden sind anscheinend etwas dichter. Dies bedingt, dafs das Band von einem Arsenat, obwohl kürzer, doch mehr Arsen enthält als das Band von derselben Länge aus einer äquivalenten Arsenitmenge, und dies wird durch die Tatsache bestätigt, dafs die folgenden Farbbestimmungen bei fortgesetzter Reduktion scheinbar die Gesamtmenge des Arsens auf nicht mehr als 80% erhöhen.

Es gibt zwei Wege, um angenähert den Wert eines aus Arsenat erhaltenen Farbbandes zu bestimmen. Wir können entweder eine Reihe von Normalen aus bekannten Mengen Arsen oder Arsensäure herstellen, mit denen man die Bänder von einem Arsenat vergleicht, oder wir können die Ablesungen an den gewöhnlichen Normalen mit 2 oder 2,5 multiplizieren. Eins von diesen beiden Verfahren wird Aufschlufs geben, und zwar das letztere in einfacher Weise, wenn es nur darauf ankommt, eine ungefähre Idee von der vorhandenen Arsenmenge zu erhalten; offenbar sind aber beide ungenau. Die Bestimmung kann jedoch innerhalb der gewöhnlichen Grenzen der Methode gemacht werden, wenn das Arsenat vor der Reduktion zu Arsenwasserstoff in Arsenit verwandelt wird.

Bevor wir zu dem schliefslich angenommenen Verfahren gelangten, untersuchten wir den Einflufs zunehmender Temperatur auf die Reduktion und auch die Wirkung verschiedener Katalysatoren. Eine Lösung von 10 mmg Arsentrioxyd in Form von Arsensäure wurde hergestellt durch Verdampfen von 10 ccm der Lösung I mit Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l. Die Flaschen wurden während der Reduktion so in einem Luftbade erhitzt, dafs alle Teile oberhalb des Halses herausragten. Bei 60° zeigten die aus 3 ccm der Arsenatlösung nach 30 Minuten Reduktion erhaltenen Banden nur 43% der Normalen für 30 mmg Arsentrioxyd an. Parallelversuche mit 3 ccm der Arsenitlösung gaben Banden von normaler Länge. Ein anderer Versuch bei 90° ergab kein besseres Resultat. Die Banden von der Arsenatlösung betrugen nicht über 50% der normalen,

während die parallelen Reduktionen mit Arsenit kürzere Banden gaben als bei gewöhnlicher Temperatur wegen der gröfseren Menge der übergetriebenen Feuchtigkeit. Dafs eine Reduktion beim Siedepunkt die praktisch vollständige Umwandlung in Arsenwasserstoff bedingen würde, wie Bird annimmt, ist unwahrscheinlich, weil das Feuchtigkeitsgleichgewicht so gestört würde, dafs das Verfahren nicht mehr anwendbar wäre.

Indem wir uns dann zu der Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur zurückwandten, fanden wir, dafs in der gewöhnlichen Zeit kein gröfserer Effekt durch Zusatz von Stannochlorid oder Kaliumjodid erzielt werden konnte. Platin in Berührung mit dem Zink brachte sogar bei Anwendung konzentrierterer Säuren keinen Nutzen, und auch die Anwendung von mit Kupfer bedecktem Zink verursachte keine Besserung. Eine merkliche Zunahme, aber allerdings keine vollständige Reduktion wurde durch Titansesquisulfat bedingt. Es war klar, dafs die Anwendung eines Katalysators das Problem bei so kleinen Arsenmengen nicht löste, und wir waren deswegen gezwungen, das Arsenat vor der Prüfung in Arsenit zu verwandeln. Zu diesem Zweck erwies sich schweflige Säure als einfachste Substanz, da nur verhältnismäfsig wenig davon erforderlich ist, kein Überschufs des Reagenses in Lösung bleibt und dieser Stoff leicht frei von Arsen hergestellt werden kann.

Wir bereiteten die Lösung von schwefliger Säure aus reinem Kupfer und reiner Schwefelsäure; sie war bei 0° gesättigt. Sie gab bei der Prüfung gröfserer Mengen als bei der Analyse erforderlich sind, keine Reaktion auf Arsen. Die Prüfungen wurden nach dem Auskochen des Schwefeldioxyds aus der Probe ausgeführt.

Wir prüften die Wirksamkeit der schwefligen Säure in der folgenden Weise. 4 Proben von Arsensäurelösung mit 10, 20, 30 und 40 mmg Arsentrioxyd wurden in kleinen Glasschalen mit 6 ccm der Lösung von schwefliger Säure abgedampft, bis das Schwefeldioxyd scheinbar vertrieben war. Nach Eingiefsen des Rückstandes in die Reduktionsflaschen erschienen die Farbbänder schnell, wie bei den Arseniten, und in 30 Minuten waren alle Banden den entsprechenden Normalen in Länge und Farbintensität gleich. Weitere ähnlich ausgeführte Versuche bestätigten dieses Ergebnis. Zur Vorsicht wurde Bleiacetatpapier verwendet, auf dem sich in einigen Fällen ein geringer Niederschlag von Sulfid zeigte.[1]

[1] Wir haben gefunden, dafs Bleiacetatpapier empfindlicher gegen Schwefelwasserstoff ist, als Quecksilberchlorid.

In der Praxis kann man, wenn die Lösung ein Arsenat enthält, oder wenn die Substanz z. B. durch Salpetersäure oxydiert ist, zu der ganzen Lösung oder zu einem aliquoten Teil, den man für die Reduktion anwendet, Schwefeldioxyd hinzufügen. Bei Analyse 9 von Tabelle 1 schlugen wir den letzteren Weg ein, indem wir 10 ccm schwefelige Säure in zwei Teilen hinzufügten und zwar den zweiten nach teilweiser Verdampfung. Der Überschufs von Schwefeldioxyd wird dann ausgetrieben, doch darf die Verdampfung nicht zu weit gehen, da etwa vorhandene Chloride einen Verlust an Arsen bedingen können. Bei der Prüfung der Rückstände mufs Bleiacetatpapier verwendet werden.

Die absolute Empfindlichkeit der Methode.

Für die meisten praktischen Zwecke genügt der Normalsatz von 2—70 mmg. Arsenmengen zwischen 2.0 und 0.5 mmg können annähernd mit dem 4 mm-Streifen bestimmt werden. Bei der Untersuchung der Grenzen der Empfindlichkeit haben wir jedoch die Reaktion noch in kleinerem Umfange stattfinden lassen. Der gewöhnliche Streifen wird in zwei Teile zerschnitten und diese werden wieder in der Länge zerteilt, so dafs Streifen von 2 mm Breite und 35 mm Länge entstehen. Ein solcher Streifen wird in ein Rohr von etwas mehr als 2 mm Durchmesser hineingebracht, welches mit Hilfe eines Stückes Gummischlauch in dem gewöhnlichen Niederschlagsrohr befestigt ist. Mit Hilfe dieser kleinen Streifen kann man eine Reihe von Normalen von 10 mmg abwärts herstellen. Die gelbe Farbe erscheint bestimmt, obwohl natürlich schwach von 0.5 mmg an. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak oder Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid ist die Reaktion viel schärfer, und von dieser Menge bis zu 10 mmg ist die Abstufung der 2 mm-Normalen gut ausgeprägt. Bei 0.3 mmg ist die Gelbfärbung aufserordentlich schwach, aber die Entwickelung mit den Reagenzien läfst sie erscheinen. Bei 0.2 mmg tritt keine Gelbfärbung mehr ein, aber mit Chlorwasserstoffsäure ist eine schwache, aber bestimmte Farbe zu erkennen, welche sich unter dem Vergröfserungsglas stärker erweist als die von 0.1 mmg hervorgebrachte Färbung. Auch die Entwickelung mit Ammoniak oder Aurichlorid gibt bestimmte Resultate. Bei 0.08 mmg ist unter dem Glas eine schwache Farbfranse nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zu sehen, und die Anzeige ist noch schärfer mit Ammoniak oder Goldchlorid. Bei 0.05 mmg wurden keine Resultate erzielt. Diese Proben wurden an

zwei Lösungen ausgeführt, die zu verschiedener Zeit hergestellt waren.

Zwischen 0.05 und 0.08 mmg ist offenbar die Grenze, wo wir noch Arsen unter den Bedingungen unseres Verfahrens mit Quecksilberchlorid auffinden können. Man kann mit Sicherheit diese Grenze bei 0.08 mmg (0.00008 mg) Arsentrioxyd setzen, was 0.00006 mg metallischem Arsen oder einem $^1/_{17\,000}$ mg entspricht.

Bei den obigen Prüfungen an Mengen unter 10 mmg wurde Chlorwasserstoffsäure mit 0.004 mg Arsentrioxyd im Liter benutzt. Dieses sichert in 15 ccm der verdünnten Säure eine Arsenmenge, die weit unterhalb der oben angegebenen Grenze liegt, während blinde Versuche von mehr als einer Stunde Dauer negative Resultate gaben. Die Niederschläge von diesen geringen Mengen bildeten sich in 30 Minuten, und jede Reduktion wurde noch weitere 30 Minuten fortgesetzt.

Obwohl das Verfahren, wie sich aus der obigen Prüfung ergibt, sehr empfindlich ist, so sind wir doch weit davon entfernt anzunehmen, dafs 0.08 mmg Arsentrioxyd mit seiner Hilfe unter den wechselnden Bedingungen der analytischen Praxis mit Sicherheit erkannt werden können. Wir haben uns jedoch nicht so sehr mit der absoluten Empfindlichkeit beschäftigt, wie mit der Menge, welche als praktische Grenze betrachtet werden kann, deren Auffindung unter allen Umständen sicher ist, und welche, falls aus einem aliquoten Teil der Lösung erhalten, mit Sicherheit als Faktor bei der quantitativen Bestimmung des Arsens angewandt werden kann. Hierin besonders stimmen wir vollständig mit Chapman und Law[1] überein, die die Ansicht ausgesprochen haben, dafs bei dem Marsh-schen Verfahren 5 mmg als praktische Grenze zu nehmen sind, und dafs man die Bemühungen dahin richten sollte, diese Menge mit Sicherheit zu erkennen. Wir sind deswegen der Ansicht, dafs 1 mmg (0.001 mg) Arsentrioxyd als praktische Grenze unseres Verfahrens zu setzen ist, obwohl weniger als $^1/_{10}$ dieser Menge unter günstigen Bedingungen erkannt werden können. Die auf dem langen oder kurzen Streifen durch 1 mmg hervorgebrachte Farbe braucht nicht verwechselt zu werden mit der von Schwefelwasserstoff, Antimonwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, wenn deren Gegenwart nicht zu vermeiden ist, während die geringeren Farbspuren, obwohl nicht leicht verwechselbar mit denen der beiden ersteren, doch im

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **20** (1907), 67.

Aussehen der Farbe von letzterem ähnlich sind. Durch Versuch haben wir gefunden, dafs 0.1 mg Arsentrioxyd, welches in Form von Arsenat vorhanden ist, nach Reduktion mit schwefeliger Säure erkannt werden kann.

Frühere Bestimmungen der Empfindlichkeit der GUTZEITschen Probe sind, so viel wir wissen, nicht unter 0.1 mmg herabgegangen, mit Ausnahme der Untersuchung von DOWZARD,[1] der feststellte, dafs $^1/_{15000}$—$^1/_{20000}$ eines Milligramms nach der von ihm beschriebenen Abänderung erkannt werden kann. Diese Zahl ist praktisch dieselbe wie unsere.

Die Anwendung der Methode.

Das Verfahren legt natürlich einen Vergleich mit dem MARSHschen Verfahren in dessen jetzt üblicher Form nahe. In der Abänderung, welche von dem einen von uns (S.) im Jahre 1891 beschrieben wurde[2] und in welcher zum ersten Male ein Normalsatz von Spiegeln zur Verwendung kam, wurde die absolute Grenze der Empfindlichkeit bei 1 mmg Arsentrioxyd gesetzt. Die wichtigste Verbesserung des Verfahrens, die in den letzten Jahren erfolgte, ist die Kühlung der Kapillarröhre, welche GAUTIER,[3] THOMPSON,[4] LOCKEMANN[5] und andere beschrieben. Hierdurch wird die Zersplitterung des Arsenniederschlages vermieden und der Spiegel nimmt eine kompaktere und infolgedessen besser identifizierbare Form an. Trotz dieses Vorteiles sind wir bis jetzt nicht imstande gewesen, die absolute Empfindlichkeitsgrenze beim Marshverfahren zu erreichen, welche von THOMPSON bei 0.4 mmg Arsentrioxyd, von LOCKEMANN und andere bei 0.1 mmg Arsen gesetzt wird. Wir können nicht annehmen, dafs dieses Mifslingen der Unwirksamkeit des Zinks zuzuschreiben ist, sondern anderen bisher noch nicht aufgefundenen Gründen. SANGER und GIBSON[6] haben z. B. gezeigt, dafs die Natur der Antimonspiegel von der Art des benutzten Glasrohres abhängig ist, und sie vermuten, dafs gröfsere oder geringere Oxydation des Antiomonwasserstoffes durch zufällige Gegenwart von Luft stattfinden

[1] loc. prim. cit.

[2] l. c.

[3] *Bull. Soc. chim.* **27** (1902), 1030.

[4] *Chem. News* **88** (1903), 228 und **94** (1906), 156. 166.

[5] l. c.

[6] *Proc. Amer. Acad.* **42** (1907), 719; *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26** (1907), 585; *Z. anorg. Chem.* **55**, (1907), 205.

kann, wenn das Glas einen Katalysator enthält. Ist dieses richtig, so ist es leicht, eine geringe Absorption des Arsens aus demselben Grunde zu vermuten, da die gebildeten Oxyde von der Base des Glases fixiert werden. Dieser Punkt wird bald in diesem Laboratorium untersucht werden.

Nicht nur hat sich, soweit unsere Versuche gehen, die Gutzeitsche Methode als empfindlicher erwiesen, als die von Marsh, sondern wir denken auch, dafs dies von anderen bestätigt werden wird. Bei gewissen Arbeiten, wo die Probe direkt geprüft oder von störenden Substanzen schnell befreit werden kann, mag die Gutzeitsche Methode in der von uns vorgeschlagenen Form der Marshschen vorzuziehen sein, besonders, wenn es sich um die schnelle Analyse einer grofsen Anzahl von Proben handelt. Bei toxikologischen oder forensischen Untersuchungen kann sie als wertvolle Unterstützung des Marshschen Verfahrens dienen, da die Ergebnisse beider Methoden vorgelegt werden können, und einander qualitativ oder quantitativ stützen. Obwohl das Farbband nicht, wie der Marshsche Spiegel in eine bestimmte und leicht erkennbare Arsenverbindung umwandelbar ist, kann es doch leicht von den Verbindungen unterschieden werden, die durch andere Substanzen mit Quecksilberchlorid hervorgebracht werden.

Wir haben nicht die Anwendung des Verfahrens auf die Analyse vieler Produkte untersucht, obwohl wir es mit Erfolg auf die Bestimmung des Arsens in Tapeten, im Urin und in gewissen Salzen angewandt haben. Seine Nützlichkeit hängt von der Anpassung an die Bedürfnisse des Analytikers ab, und es kann modifiziert werden, um diesen Bedingungen nachzukommen. Bei der Prüfung von Bier z. B., wo der Analytiker die Probe ohne vorherige Behandlung in das Reduktionsgefäfs hineinbringen mufs, können entsprechende Vorrichtungen zum Zurückhalten von Schwefelwasserstoff, zur Verhinderung des Schäumens usw. getroffen werden. Wir sind jedoch durchaus nicht sanguinisch über den Erfolg des Verfahrens, wenn nicht die zu prüfenden Lösungen vor der Reduktion eine angemessene Behandlung erfahren haben.

Während der Untersuchung der störenden Einflüsse von Schwefel, Phosphor und Antimon, wie oben beschrieben, bot sich die Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen dieser Substanzen nach diesem Verfahren, besonders von Antimon. Wir möchten auch bemerken, dafs das Prinzip, das zu prüfende Gas entlang der Oberfläche der reagierenden Substanz wirken zu lassen, auch in anderen Fällen

nützliche Anwendung finden kann, besonders bei der Bestimmung des Fluors, und wir sind jetzt bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung kleiner Mengen dieses Stoffes nach dem angegebenen Prinzip beschäftigt.

Zum Schlufs ist es uns ein Vergnügen, unsere Verpflichtung gegen den C. M. Warren Fund of Harvard University anzuerkennen für die materielle Beihilfe bei der Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten farbigen Figuren.

Cambridge, Mass., U. S. A., Harvard University, August 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1907.[1]

[1] Die Drucklegung dieser Arbeit hat sich durch Schwierigkeiten, welche sich bei der Herstellung der farbigen Tafeln ergaben, leider verzögert.

Redaktion.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.

LXIII.

Über Silicium-Aluminiumlegierungen.

Von

W. Fraenkel.

Mit 1 Figur im Text.

Die Legierungen des Siliciums und Aluminiums sind schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, schon aus dem Grunde, weil man das krystallisierte Silicium durch Umkrystallisieren aus Aluminium darzustellen pflegt. Cl. Winkler[1] konstatiert, dafs geschmolzenes Aluminium eine grofse Menge Silicium zu lösen vermag, die es beim Abkühlen wieder ausscheidet. Er analysierte einen mit Silicium gesättigten Aluminiumregulus und fand, dafs „vielleicht zufällig" die Analyse auf die Formel Al_2Si_3 führt. St. Claire-Deville[2] glaubte eine Verbindung Al_2Si gefunden zu haben; aber Vigouroux[3] gibt an, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von Aluminium und Silicium auf die höchsten Temperaturen sich keine Verbindung bildet, in Gegenwart geringer Mengen gewisser anderer Metalle aber Silicide des Aluminiums und des betreffenden Metalles entstehen.[4] Obwohl die Winklerschen Angaben auch nach seiner eigenen Auffassung für das Vorhandensein einer Verbindung nicht beweisend sind, erschien es doch nötig, die Frage noch einmal einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, was ich auf Anregung von Herrn Professor Tammann mittels der Methode der „thermischen Analyse" auszuführen versuchte.

Das zur Herstellung der Schmelzen benutzte Aluminium enthielt der Analyse nach 98.74 % Al, aufserdem 0.25 % Fe, 0.42 % Si und 0.23 % Cu.

[1] *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 198.
[2] *Compt. rend.* **42** (1856), 49.
[3] *Ann. Chem. Phys.* VII, **12** (1897), 161.
[4] *Compt. rend.* **141** (1905), 951. Referat: *Chem. Centrbl.* **1906** I, 321.

Das Silicium war von C. A. F. Kahlbaum als „Silicium in grofsen Nadeln“ bezogen. Die Analyse wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt: 1. Das Präparat wurde im Chlorstrom[1] destilliert, es verflüchtigten sich 98.76 %, 1.12 % blieb als SiO_2 zurück, an kälteren Stellen des Rohres zeigte sich ein Anflug von weniger flüchtigen Chloriden. 2. Beim Verbrennen mit CuO im Sauerstoffstrom wurde 0.09 % C und 0.42 % H gefunden. 3. Beim Behandeln mit HF und HNO_3 verflüchtigten sich 98.10 %, aufserdem wurde gefunden Al = 1.02 %, Fe ca. 0.3 % und Zn ca. 0.5 %. Aus diesen Daten kann man den Gehalt an nicht an Sauerstoff gebundenem Silicium berechnen. Von den nach 1. gefundenen 98.76 % sind die für Al, Fe, C, H und Zn gefundenen Werte abzuziehen, es bleibt 96.4 % Si; von den nach 3. gefundenen 98.10 % sind die Werte für SiO_2, H und C abzuziehen, wobei für Si 96.5 % bleibt. Die direkte Bestimmung des Si als SiO_2 durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und etwas Salpeter ergab nach Abzug des an Sauerstoff von vornherein gebundenen Si in bester Übereinstimmung 96.61 % Si, während zwei Analysen durch Lösen des Präparates in wässeriger Kalilauge und Abscheidung als SiO_2 im Mittel nur 94 % Si ergaben. Der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff hatte einen deutlich sauren Geruch. Dieser Befund und die nicht ganz unbedeutende Menge Wasserstoff, die nachgewiesen wurde, scheinen mir dafür zu sprechen, dafs das Präparat eine kleine Menge einer Siliciumwasserstoffverbindung enthält. Zusammenfassend ist das Resultat der Analysen:

Si	96.61 %
Al	1.02 „
Fe	ca. 0.3 „
Zn	„ 0.5 „
SiO_2	1.12 „
C	0.09 „
H	0.42 „

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch veranschaulicht. Bei den Legierungen bis zu 60 % Si betrug die Beschickung

[1] Diese Methode wurde mir von Herrn Dr. E. Wilke-Dörfurt vorgeschlagen, die Ausführung dieser Bestimmung sowie der Verbrennung im Sauerstoffstrom verdanke ich Herrn W. Benthaus. Beiden Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Tabelle 1.

Prozente Si	Temp. der prim. Aussch.	Eutektische Temp.	Beschickung in g	Eutekt. Haltezeit in Sek.
0	652	—	—	—
1.25	650	575	12	15
5	622	575	12	90
10	—	578	12	250
20	684	576	12	250
40	956	577	12	205
60	1166	576	12	150
72.3	1230	578	6	90
88.3	1360	577	6	50
94	1381	574	6	20
98.6	1405	—	6	—
100	1412	—	—	—

12 g, später wurden wegen der Kostbarkeit des Siliciums und der hinreichenden Gröfse der thermischen Effekte nur 6 g genommen. Die eutektischen Haltezeiten sind also nur zwischen 0 und 60 % Si einerseits und 72 und 100 % Si andererseits vergleichbar.

Wie man sieht, ergab sich, dafs Aluminium und Silicium keine Verbindung mit einander bilden. Im flüssigen Zustande sind sie unbegrenzt mischbar, über die Mischbarkeit im festen Zustande ist folgendes zu sagen. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird auf der Seite des Aluminiums erst bei 100 % des angewandten Aluminiums Null, bei 1.25 % zugesetzten Siliciums war auf der Abkühlungskurve noch deutlich ein Haltepunkt bei der Temperatur des eutektischen Punktes zu beobachten. Da aber das Aluminium ca. 0.4 % Si enthält, so könnte diese geringe Menge als feste Lösung vorhanden sein, was aber nicht sicher entschieden werden konnte. Die Abkühlungskurve des angewandten Aluminiums zeigte bei einer Menge von 20 g keinen Haltepunkt bei der eutektischen Temperatur; aber mikroskopisch konnte der Befund nicht kontrolliert werden, da das weiche und sehr schlecht polierbare Metall keine guten Schliffbilder gibt. Sicher ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles nicht gröfser als $^1/_2$ % Silicium. Ähnlich liegt der Fall bei den an Silicium sehr reichen Legierungen. Bei einer Konzentration von 98.6 % Si war auf der Abkühlungskurve bei 575° kein Haltepunkt deutlich zu bemerken. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird hier bei ca. 99 % Si gleich Null.

Berücksichtigt man aber, dafs das Silicium von KAHLBAUM ungefähr 1% Aluminium enthält, und dafs die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 99% des angewandten Siliciums Null wird, so könnte man die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu

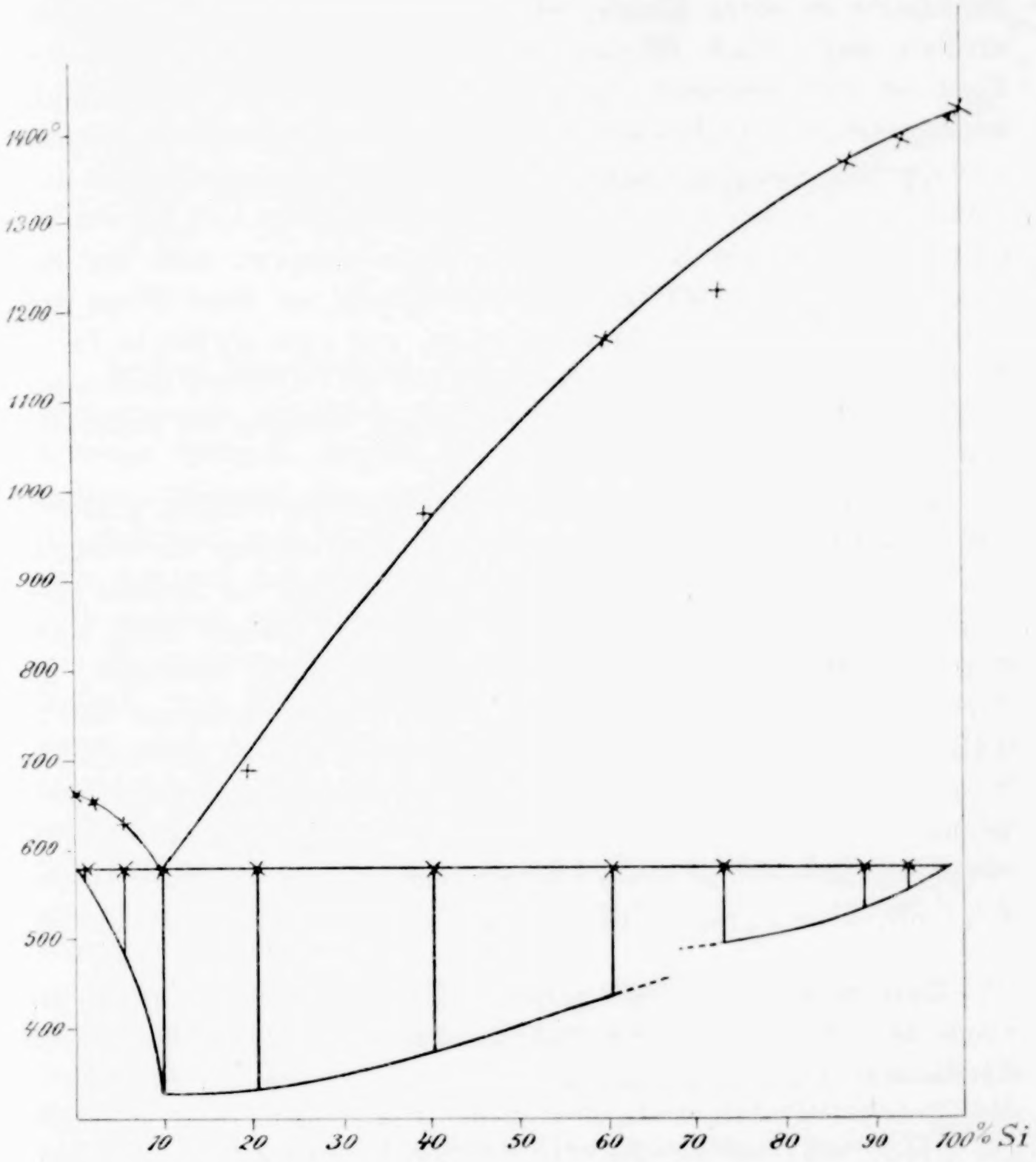


Fig. 1.

ca. 2% Aluminium annehmen, doch ist es auch hier recht schwierig, diese Bestimmung durch eine mikroskopische Untersuchung zu bestätigen; denn kleine Mengen von Aluminium entziehen sich zwischen den grofsen Krystallen des Siliciums leicht der Beobachtung, deshalb mufs die Frage, ob in krystallisiertem Silicium sich kleine Mengen von Aluminium lösen, offen gelassen werden. Mit Sicher-

heit kann man nur behaupten, dafs die Menge des Aluminiums, die sich lösen könnte, nicht gröfser als 2% ist.

Bei den siliciumreichen Schmelzen beobachtete ich, wenn ich das Schmelzrohr zerschlug, dafs auf dem Regulus eine blanke weifse Metallperle zu sitzen pflegte, während die übrige Oberfläche leicht oxydiert war. Auch Silicium allein zeigt dieses Verhalten, die Perle ist hier glänzend schwarz und erscheint oben oder seitlich herausgedrückt. Die Erscheinung ist der beim Erstarren von Wismut beobachteten auffallend ähnlich und sie dürfte ebenso wie dort sich daraus erklären, dafs auch Silicium unter Ausdehnung krystallisiert. Enthält die Schmelze noch Aluminium, so wird der am längsten flüssige Anteil, also das Eutektikum auf diese Weise aus dem Regulus nach oben herausgedrückt, und zwar als blanke Perle, da es bei einer Temperatur geschieht, wo die Oxydation nicht mehr so heftig verläuft, dafs der beim Schmelzen übergeleitete Stickstoffstrom sie zu verhindern vermag.

Mit diesen Beobachtungen scheinen auch die früheren Angaben gut übereinzustimmen, dafs amorphes Silicium, in dem wir bekanntlich eine überkaltete Schmelze zu sehen haben, ein höheres spezifisches Gewicht als krystallisiertes zeigt. Ich konnte trotz einer Reihe von Messungen diese Angaben vorläufig nicht bestätigen, da mir kein einwandfrei „amorphes“ Präparat zur Verfügung stand. Aufser der Bestimmung der spezifischen Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur müfste man dann auch noch die Ausdehnungskoeffizienten krystallisierten und amorphen Siliciums messen.[1] Das amorphe Silicium müfste sich auch bei höheren Temperaturen entglasen lassen. Ich hoffe, diesen Fragen später noch einmal näher treten zu können.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Professor Tammann für seine freundliche Anregung und ständigen Rat und Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1] Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, S. 51.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1908.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen VI.

Von

W. Herz und F. Kuhn.

In fünf Mitteilungen[1] sind eine ganze Reihe von Löslichkeitsbestimmungen angegeben worden, die sich auf solche Lösungsmittelgemenge beziehen, welche als eine Komponente stets Wasser enthielten, während die andere wechselnd Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol und Glycerin war. Obwohl die Schlufsfolgerungen stets nur auf die vorliegenden Beispiele beschränkt blieben, sind doch mehrere nicht uninteressante Ergebnisse aufzuzählen gewesen.

Es erschien von Bedeutung, Löslichkeiten in Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol zu bestimmen. Die beiden Alkohole haben etwa das gleiche spezifische Gewicht, mischen sich ohne erhebliche Dichteänderung und zeigen nach den ausführlichen Untersuchungen von Bose[2] und Jones[3] ungemein einfache thermische und elektrische Verhältnisse in ihren Gemengen. Alle diese Tatsachen weisen auf eine geringe gegenseitige Beeinflussung der beiden Flüssigkeiten hin.

Die benutzten beiden Alkohole wurden von Kahlbaum in den reinsten Präparaten bezogen. Zur völligen Trocknung wurden sie noch mehrere Male (über wasserfreies Kupfersulfat, metallisches Calcium und Calciumoxyd) destilliert. Der Methylalkohol siedete bei 64.2° (747.8 mm Druck), der Äthylalkohol bei 78.0° (741.2 mm Druck).

In der folgenden Tabelle sind die als Lösungsmittel benutzten Methyl-Äthylalkoholgemische angegeben. Unter N befindet sich die

---

[1] W. Herz und M. Knoch, *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; **45**, 262; **46**, 193. — W. Herz und G. Anders, *Z. anorg. Chem.* **52**, 164; **55**, 271.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **58**, 585.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **57**, 193. 257.

Nummer des Lösungsmittelgemenges, unter P der Prozentgehalt Methylalkohol, unter $Ae:M$ die Molverhältnisse Äthylalkohol zu Methylalkohol, unter S die Dichte 25/4 und unter η die relative innere Reibung bei 25°.

N	P	$Ae:M$	S	η
1	0	1 : 0	0.7867	1.22
2	4.37	15 : 1	0.7869	1.17
3	10.4	6 : 1	0.7872	1.10
4	41.02	1 : 1	0.7878	0.881
5	80.69	$^1/_6$: 1	0.7877	0.690
6	84.77	$^1/_8$: 1	0.7879	0.676
7	91.25	$^1/_{15}$: 1	0.7880	0.655
8	100	0 : 1	0.7878	0.628

Die spezifischen Gewichte der reinen Alkohole und der Gemenge fallen nahezu zusammen. Bei der grofsen Neigung der Alkohole, Wasser anzuziehen, ist auf die geringen Differenzen in den Dichten nicht viel zu geben. Die inneren Reibungen zeigen hier im Gegensatz zu denen der Alkohol-Wassergemenge kein Maximum, sondern einen einfachen Fall vom reinen Äthylalkohol zum reinen Methylalkohol. Unsere Bestimmung der Reibung und Dichte des Methylalkohols stimmt mit den früheren Angaben von Herz und Anders sehr gut überein; ebenso die Bestimmung der inneren Reibung beim Äthylalkohol. Dagegen ist das spezifische Gewicht des Äthylalkohols von uns jetzt etwa 0.1% höher als früher gefunden worden, was aber auf die Löslichkeitsbestimmungen nachweislich keinen Einflufs gehabt hat.

Zum Aufbewahren der Alkohole diente eine Völlmersche[1] Flasche, wie sie Herz und Anders[2] bereits erwähnen, und wie sie Anders[3] ausführlich in seiner Dissertation bespricht und abbildet.

Als zu lösende Salze dienten uns zunächst Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid, die wir in reinster Form von Kahlbaum bezogen. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten in der üblichen Weise derart, dafs überschüssige Salzmengen mit den als Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten im Thermostaten bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurden. Nach dem Absetzen des Bodenkörpers wurde von der klaren Lösung in eine beiderseitig verschliefsbare Pipette von bekanntem Gehalt aufgesogen und durch

[1] Dissertation, Halle 1892.
[2] *Z. anorg. Chem.* **55**, 271.
[3] Dissertation, Breslau 1908, S. 23 u. 51.

Wägung das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung bestimmt. Dann spülten wir den Inhalt der Pipette in ein Becherglas und stellten den Gehalt an gelöstem Quecksilbersalz durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung des Sulfids im Goochtiegel fest. Mit einer anderen Probe der klaren Lösung wurde die Bestimmung der inneren Reibung bei 25° ausgeführt.

In den folgenden Tabellen stehen unter N die Bezeichnung der oben angegebenen Lösungsmittel, unter L die in 10 ccm Lösung vorhandene Menge Salz (zuerst in Millimolen und dann in Klammern die entsprechenden Grammengen), unter S die spezifischen Gewichte 25/4 der gesättigten Lösungen und unter η ihre relativen inneren Reibungen.

Quecksilberchlorid.

N	L	S	η
1	13.61 (3.686)	1.107	1.68
2	14.59 (3.943)	1.130	1.67
3	15.73 (4.261)	1.157	1.62
4	21.55 (5.837)	1.294	1.61
5	22.76 (6.167)	1.321	1.32
6	21.34 (5.782)	1.288	1.23
7	19.88 (5.385)	1.254	1.15
8	17.95 (4.862)	1.216	1.04

Die bei 1 und 8 angegebenen Werte in reinem Äthyl- und Methylalkohol sind den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten zeigen zuerst ein Anwachsen und dann ein Fallen mit steigendem Prozentgehalt Methylalkohol. Dieses Verhalten entspricht den Löslichkeitserscheinungen, wie sie früher bei Methylalkohol-Wasser- und Äthylalkohol-Wassergemengen beobachtet wurden. Bei Gegenwart von reinem Methylalkohol bildet Sublimat bei 25° die Verbindung $HgCl_2.CH_3OH$,[1] die in den höchsten Methylalkoholgemengen auch noch vorhanden zu sein scheint, bei stärkerem Vorherrschen des Äthylalkohols aber mehr und mehr zurücktritt. Die Dichten erreichen bei der gröfsten Löslichkeit ein Maximum. Die Werte der inneren Reibung sind gegen die der reinen Lösungsmittel stets stark erhöht. Zuerst ändern sich die Zähigkeiten der gesättigten Lösungen nur wenig; bei stärkeren Methylalkoholgehalten findet dann aber ein rasches Sinken statt.

[1] Mac Intosh, *Journ. phys. Chem.* **1**, 298. Über noch andere Krystallmethylalkoholverbindungen des Sublimats berichtet Dukelski, *Z. anorg. Chem.* **35**, 327.

Nunmehr gingen wir dazu über, zu berechnen, wie sich diese gefundenen Löslichkeiten zu denen verhalten, die sich unter der Annahme ergeben, dafs die beiden im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Alkohole ohne gegenseitige Beeinflussung entsprechend ihrem Lösungsvermögen wirken. Schliefslich haben wir noch die von Herz und Knoch[1] früher angegebene Konstante ausgerechnet. Diese für Aceton-Wassergemenge zunächst aufgestellte Beziehung lautete:

$$\frac{(S + A)\,W}{S + A + W} = \text{Konst.},$$

wobei S die in 100 ccm Lösung enthaltene Grammenge Substanz, A und W die dazu gehörigen Grammengen Aceton und Wasser bedeuten. Für unseren Fall mufs A den einen Alkohol und W den anderen bezeichnen. Da der Methyl- und Äthylalkohol dabei gleichwertig sind, so kommen die beiden Formeln

$$\text{I}\ \frac{(S + Ae)\,M}{S + Ae + M} \quad \text{und} \quad \text{II}\ \frac{(S + M)\,Ae}{S + Ae + M}$$

in Betracht, die auch beide berechnet wurden.

In der nachfolgenden Tabelle stehen unter N die Nummern der Lösungsmittelgemenge, unter L die in 10 ccm Lösung vorhandenen Millimol gelöster Substanz, unter lae die der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Äthylalkoholmenge entsprechende zu lösende Millimolzahl, unter lm die dem Methylalkohol zukommende, unter l die Summe von lae und lm, unter $L-l$ die Differenz von gefundener und berechneter Löslichkeit und unter I und II die oben erwähnten Konstanten.

N	L	lae	lm	l	$L-l$	I	II
2	14.59	13.5	0.84	14.34	+0.25	3.3	24.8
3	15.73	12.1	1.87	13.97	+1.76	7.1	28.4
4	21.55	7.71	7.16	14.87	+6.68	22.6	28.3
5	22.76	2.42	14.10	16.52	+6.24	32.4	11.8
6	21.34	1.99	14.85	16.84	+4.50	32.1	9.9
7	19.88	1.16	16.05	17.21	+2.67	31.3	6.0

Aus den erheblichen Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit $L-l$ geht zunächst hervor, dafs die beiden Alkohole in den Lösungsmittelgemengen nicht additiv lösend gewirkt

[1] *Z. anorg. Chem.* **46**, 193. Diese Formel hat später mit befriedigendem Ergebnis auch Cuno, *Ann. Phys.* [4] **25**, 341 benutzt.

haben. Da die beiden Alkohole, wie anfänglich angegeben, nur eine ganz geringe gegenseitige Beeinflussung ausüben, so wird man in einer Beziehung zwischen dem Salz und den Alkoholen nach der Ursache der Abweichung von der Additivität suchen. Auf eine solche Beziehung weisen auch die positiven Vorzeichen der gefundenen $L-l$-Werte. Herz und Anders haben nämlich bei den zahlreichen von ihnen in analoger Weise berechneten Fällen nur zweimal positive Vorzeichen erhalten: einmal bei den Lösungen von Quecksilberchlorid in Methylalkohol-Wassergemengen mit höchsten Methylalkoholgehalten und das andere Mal bei den Löslichkeiten von Bernsteinsäure in Glycerinwassergemengen. In diesen beiden Fällen sind Verbindungen des gelösten Stoffes mit einer der Lösungsmittelkomponenten möglich: im ersten Falle die eben schon besprochene Verbindung $HgCl_2 \cdot CH_3OH$ und im zweiten Falle Bernsteinsäureglycerinester. Der Gedanke, auch in dem jetzt vorliegenden Falle die Existenz einer Methylalkoholverbindung des Sublimats in der Lösung als Grund für das Abweichen von der Additivität im Lösungsvermögen der beiden Alkohole anzusehen, erscheint — unter Berücksichtigung der Löslichkeitskurve — daher nicht unberechtigt.

Das Maximum der Werte $L-l$ liegt bei dem Lösungsmittelgemenge 1 Methylalkohol zu 1 Äthylalkohol.

Von den Konstanten zeigt die mit I bezeichnete eine genügende Übereinstimmung in den Fällen, wo der Methylalkohol vorherrscht, während II für gröfsere Äthylalkoholkonzentrationen einigermafsen zutrifft.

Wir lassen nunmehr die für das Quecksilberbromid gefundenen und berechneten Angaben folgen.

Quecksilberbromid.

N	L	S	η
1	6.34 (2.28)	0.9873	1.44
2	6.43 (2.31)	0.9932	1.41
3	7.05 (2.54)	1.009	1.35
4	9.27 (3.33)	1.080	1.24
5	12.70 (4.57)	1.185	1.01
6	13.00 (4.68)	1.193	1.00
7	13.50 (4.86)	1.211	0.984
8	13.96 (5.02)	1.227	0.949

Auch hier sind die den Lösungen 1 und 8 entsprechenden Werte den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten und spezifischen Gewichte steigen dauernd mit

wachsendem Methylalkoholgehalt; die inneren Reibungen sinken entsprechend.

N	L	$l\,a\,e$	$l\,m$	l	$L-l$	I	II
2	6.43	6.08	0.66	6.74	−0.31	3.3	19.4
3	7.05	5.64	1.50	7.14	−0.09	7.3	22.4
4	9.27	3.69	5.99	9.68	−0.41	22.0	26.1
5	12.70	1.17	11.32	12.49	+0.21	29.6	13.0
6	13.00	0.92	11.83	12.75	+0.25	29.8	10.0
7	13.50	0.53	12.78	13.31	+0.19	30.0	6.0

Die Betrachtung der Reihe $L-l$ lehrt, dafs hier die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit sehr klein sind und etwa nur den zehnten Teil von den Differenzen beim Chlorid ausmachen. Sie sind auch erheblich kleiner als alle früher von Herz und Anders für Quecksilbersalze berechneten Werte. Die Lösungsmittelgemenge zeigen hier also nahezu das Lösungsvermögen, das sich gemäfs ihrer Zusammensetzung aus den beiden Alkoholen berechnen läfst. Das Vorzeichen der den drei letzten Lösungsmittelgemengen entsprechenden Differenzen ist wieder positiv. Man könnte auch hier nach unseren früheren Erfahrungen auf die Bildung einer Verbindung von Alkohol und Bromid schliefsen; wir stehen aber bei der absoluten und prozentualen Kleinheit der hier vorliegenden Werte von einem solchen Schlusse zunächst ab, zumal weder in der Literatur eine Krystallalkoholverbindung des Quecksilberbromids bekannt ist, noch uns bei mehrfachen Versuchen die Darstellung einer derartigen festen Verbindung gelang. Das Maximum von $L-l$ liegt bei demselben Lösungsmittelgemenge (1 *Ae* : 1 *M*) wie beim Chlorid.

Die Konstante I zeigt eine annähernde Übereinstimmung für die Fälle mit höheren Methylalkoholkonzentrationen (4 resp. 5 bis 7); dagegen trifft hier die Konstante II viel schlechter zu als beim Chlorid in den Lösungen mit gröfserem Äthylalkoholgehalt.

Quecksilberjodid.

N	L	S	η
1	0.396 (0.180)	0.8038	1.23
2	0.426 (0.193)	0.8039	1.18
3	0.458 (0.208)	0.8046	1.13
4	0.511 (0.232)	0.8077	0.896
5	0.637 (0.289)	0.8131	0.705
6	0.652 (0.296)	0.8140	0.702
7	0.656 (0.298)	0.8146	0.654
8	0.696 (0.316)	0.8156	0.645

Die Löslichkeit des Jodids in absolutem Äthylalkohol ist bereits von Herz und Knoch angegeben worden und stimmt mit den jetzt wieder gefundenen Werten hinreichend überein. Die hier angeführte Löslichkeit in Methylalkohol entspricht mit befriedigender Genauigkeit einer früheren Bestimmung von Beckmann und Stock,[1] ist aber nicht unerheblich gröfser als die Angabe von Herz und Anders. Bei der verhältnismäfsig geringen Lösungsmenge könnte man wohl an prozentual bereits sehr merklich ins Gewicht fallende Versuchsfehler denken; doch erscheint uns diese Erklärung der Differenz unwahrscheinlich, da sowohl wir wie auch Herz und Anders ihre Resultate mehrfach kontrollierten. Eher wäre zu glauben, dafs vielleicht hier bei den kleinen Mengen gelöster Substanz der Einfluſs der Korngröfse, der bei verschiedenen Salzproben wechseln kann, prozentual von Bedeutung wird. Wir haben bei den folgenden Berechnungen unseren jetzigen Wert zugrunde gelegt, da alle hier angegebenen Löslichkeitsbestimmungen mit der gleichen Salzmenge ausgeführt worden sind.

Die Löslichkeiten des Jodids steigen regelmäfsig mit wachsendem Methylalkoholgehalt, ebenso die spezifischen Gewichte. Die inneren Reibungen fallen in entsprechender Weise.

N	L	$l\,a\,e$	$l\,m$	l	$L-l$
2	0.426	0.378	0.031	0.409	+0.017
3	0.458	0.354	0.073	0.427	+0.031
4	0.511	0.233	0.286	0.519	−0.008
5	0.637	0.076	0.563	0.639	−0.002
6	0.652	0.060	0.592	0.652	±0.000
7	0.656	0.035	0.637	0.762	−0.016

Auch hier sind die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit sehr gering, so dafs die beiden Alkohole im Lösungsmittelgemenge entsprechend ihrem Gehalt lösend wirken. Von den positiven Vorzeichen der Werte $L-l$ in Versuch 2 und 3 gilt das bei den analogen Verhältnissen des Bromids vorhin Gesagte. Die Konstanten sind hier nicht ausgerechnet worden, da die gelösten Salzmengen sehr klein sind, so dafs sie in Beziehung zu den grofsen Alkoholkonzentrationen kaum in Betracht kommen, weshalb eine der Salzlöslichkeit entsprechende Konstanz nicht zu erwarten ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 300.

Quecksilbercyanid.

N	L	S	η
1	3.25 (0.819)	0.8552	1.40
2	3.58 (0.902)	0.8618	1.35
3	4.00 (1.01)	0.8707	1.28
4	6.64 (1.67)	0.9267	1.14
5	11.20 (2.82)	1.024	1.04
6	11.74 (2.96)	1.034	1.035
7	12.25 (3.09)	1.052	1.04 (!)
8	13.60 (3.43)	1.076	1.03

Die unter 1 und 8 stehenden Werte sind den Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten steigen stetig mit wachsendem Methylalkoholgehalt, ebenso wie die Dichten. Die inneren Reibungen nehmen in derselben Reihenfolge — zuletzt nur gerade merklich — ab.

N	L	$l\,a\,e$	$l\,m$	l	$L-l$	I	II
2	3.58	3.10	0.62	3.72	−0.14	3.23	10.6
3	4.00	2.90	1.48	4.38	−0.38	7.2	14.3
4	6.64	1.89	5.77	7.66	−1.02	20.7	23.2
5	11.20	0.60	11.10	11.70	−0.50	24.8	12.3
6	11.74	0.47	11.62	12.09	−0.35	24.7	10.0
7	12.25	0.27	12.60	12.87	−0.62	24.1	6.1

Auch hier sind die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit wieder gering (nur bei 4 ist $L-l$ etwas gröfser). Das Maximum der Differenzen liegt bei Lösung 4 wie beim Chlorid und Bromid. Die Konstante I zeigt befriedigende Übereinstimmung bei den letzten Versuchen (4 resp. 5 bis 7). Konstante II trifft dagegen gar nicht zu.

Zusammenfassend können wir sagen, dafs Methyl- und Äthylalkohol sich durch Mengung in ihrem Lösungsvermögen nur verhältnismäfsig wenig beeinflussen, sondern dafs wesentlich jedes Lösungsmittel seine Lösungsfähigkeit beibehält. Jedenfalls sind die Beeinflussungen geringer als in den früher untersuchten Fällen, wo die eine Komponente Wasser war. Beim Chlorid ist diese Erfahrung nicht eindeutig zu erkennen, weil hier Verbindungen zwischen dem einen Lösungsmittel (Methylalkohol) und dem Salz nachweislich bekannt sind. Dafs in diesem Falle besondere Verhältnisse vor-

liegen, zeigen auch die durchgehens positiven Vorzeichen in der Reihe der grofsen Differenzen $L-l$.

Eine der früher von Herz und Knoch angegebenen Konstanten analoge Beziehung stimmt auch hier innerhalb gewisser Grenzen.

Die Löslichkeitsversuche in Methyl-Äthylalkoholgemengen werden mit Alkalimetallsalzen fortgesetzt, bei denen die Neigung zur Komplexbildung noch geringer als bei den Quecksilberverbindungen ist.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 28. März 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1908.

Über die Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen.

Von

H. W. Woudstra.

Die äufserst geringe Löslichkeit des Schwefelbleis wird gewöhnlich benutzt zur völligen Abscheidung des Bleis aus den Lösungen seiner Salze. Von allen schwerlöslichen Bleisalzen ist das Schwefelblei dasjenige mit der kleinsten Löslichkeit.

Bildet sich das Schwefelblei in sehr verdünnten Bleilösungen, so entsteht eine colloidale Schwefelbleilösung, welche eine bräunliche Farbe aufweist. Die Intensität dieser Farbe ist von Anzahl und Gröfse der Schwefelbleiteilchen abhängig und man benutzt dieselbe zur colorimetrischen Bleibestimmung.

Über ihre Genauigkeit gibt es verschiedene Ansichten.

Kühn[1] verwirft die colorimetrische Methode als ungenau und gibt dem Diehl-Toffschen[2] jodometrischen Verfahren den Vorzug. Andere Forscher dagegen, wie H. Bischoff,[3] Leo Liebermann,[4] R. Carles,[5] Maurice Lucas,[6] E. R. Budden und H. Hardy,[7] und T. L. Teed[8] betrachten die colorimetrische Methode als ein zuverlässiges und genaues Verfahren zur Bleibestimmung. — Ich will die Verfahren und die Resultate dieser Forscher besprechen und schliefslich meine eigenen Erfahrungen in dieser Sache mitteilen.

Bischoff[9] arbeitet in salzsaurer Lösung: er bestimmt den

[1] Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Berlin **23**, p. 390.

[2] *Zeitschr. für anal. Chemie* **20**, 137—217, 277—302.

[3] G. Bischoff, *Zeitschr. analyt. Chem.* **18**, 73—75.

[4] Leo Liebermann, *Pharmac. Centralhalle* **29**, 10—11.

[5] P. Carles, *Journ. pharm. et chimie* [6] **12**, 517—520.

[6] Maurice Lucas, *Viertelj.-Schrift f. d. Chemie der Nahrungs- u. Genufsmittel* **11** (1896), 139. Ref. *Chem. Ztg.* **20**, 56.

[7] E. N. Budden and H. Hardy, *The Analyst* **19**, 169.

[8] T. L. Teed, *The Analyst* **17**, 142—143. Ref. *Chem. Centrbl.* **1892** II, 506.

[9] l. c.

Bleigehalt im Trinkwasser in folgender Weise. Eine genügend grofse Menge des Trinkwassers wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, mit wenig Salzsäure ausgezogen; die Lösung filtriert, mit Ammonia schwach alkalisch gemacht und mit Salzsäure wieder angesäuert. In die schwach saure Lösung leitet er Schwefelwasserstoffgas und ermittelt durch Vergleichung der Farbe mit derjenigen einer in gleicher Weise behandelten Bleilösung von bekanntem Bleigehalt den Bleigehalt des Trinkwassers. Er gibt an, dafs er in einem Versuche 0.0096 mg Blei fand, statt 0.01 mg, also einen Fehler machte von 4%. Aus diesem einzigen Versuch läfst sich natürlich nicht folgern, dafs die colorimetrische Methode unter allen Umständen genaue Resultate liefern wird.

Leo Liebermann[1] hat mehrere Bestimmungen gemacht, deren Resultate ich in Tabelle 1 zusammengestellt habe. Er arbeitet mit zwei genau gleichen Bechergläsern, welche mit 20 ccm destilliertem

Tabelle 1.

Ber. Bleiacetatmenge pro Liter in g	Gef. Bleiacetatmenge pro Liter in g	Absolute Bleimenge ber. in mg	Absolute Bleimenge gef. in mg	Absolute Fehler in mg	Fehler in % der absoluten Menge
0.3720	0.399	0.711	0.765	+0.054	+7.59
0.3720	0.385	0.711	0.735	+0.024	+3.39
0.5145	0.499	0.983	0.953	−0.030	−3.05
0.5145	0.499	0.983	0.953	−0.030	−3.05
0.6270	0.663	1.197	1.266	+0.069	+5.79
0.6270	0.685	1.197	1.308	+0.111	+9.27
0.0400	1.096	1.986	2.093	+0.107	+5.39
0.0400	1.124	1.986	2.147	+0.161	+8.11
0.3300	2.399	4.460	4.582	+0.122	+2.73
0.3300	2.419	4.460	4.620	+0.166	+3.72

Wasser beschickt wurden; das Wasser wurde mit 10 ccm Salzsäure (1 : 3) angesäuert und mit 20 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwassers versetzt. Die Gläser wurden auf eine weifse Unterlage gestellt. Er tröpfelte dann unter gutem Umrühren 3.5 ccm der auf Blei zu prüfenden Lösung in das eine der beiden Gläser und versetzte den Inhalt des anderen mit soviel Kubikzentimeter einer Lösung von essigsaurem Blei von bekanntem Gehalt, dafs die Farbe in beiden Gläsern die gleiche war.

[1] l. c.

Carles[1] bestimmt den Bleigehalt von Trinkwasser ebenfalls colorimetrisch und sagt:

„En agissant colorimétriquement et avec une vitesse relative, on peut faire des dosages de plomb suffisamment approchés surtout en prenant pour terme de comparaison des solutions d'azotate de plomb cristallisée à 0.01 ou 0.001 g par Litre."

Er bestätigt diese Aussage aber nicht durch experimentelle Daten.

Maurice Lucas[2] wendet die colorimetrische Methode an zur Kontrolle seiner elektrolytischen Bleibestimmungen in Bronzearten. Er bestimmt den Bleigehalt in salpetersäurehaltiger Lösung, welche, mit titrierter Natronlauge neutralisiert, in das eine der beiden Colorimeterröhren gebracht wird. In das andere bringt er einige Kubikzentimeter Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt und ebensoviel einer Natriumnitratlösung, als bei der Neutralisation der Salpetersäure in der auf Blei zu prüfenden Lösung Kubikzentimeter Natronlauge nötig waren. Die Natronlauge und die Natriumnitratlösung waren äquimolekular. Das Bleisalz wurde in beiden Röhren mit farblosem Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt. Experimentelle Daten fand ich in seiner Arbeit nicht.

Die Arbeiten von Budden und Hardy und diejenige von Teed sind mir leider nicht zugänglich.

Die Faktoren, welche die Genauigkeit der colorimetrischen Bleibestimmung beeinflussen, sind von den genannten Autoren nicht erwähnt worden. Es leuchtet ein, dafs, wenn die Farben in den beiden Colorimeterröhren vergleichbar sein sollen, das Schwefelblei sich in beiden Röhren unter möglichst gleichen Umständen bilden mufs. Ist dies der Fall, so werden die Schwefelbleiteilchen von derselben Gröfsenordnung sein und denselben Einflufs auf das durchgesandte Licht ausüben.

Da das Schwefelblei in dem Colorimeter sich in kolloidaler Lösung befindet, werden gleichzeitig anwesende Elektrolyte den Sol zu koagulieren bestrebt sein, d. h., die Schwefelbleiteilchen zu gröfseren Komplexen zusammentreiben. In beiden Colorimeterröhren müssen sich also dieselben Elektrolyten in derselben Konzentration befinden, damit die Schwefelbleiteilchen in beiden Röhren gleich grofs seien. Man mufs also der auf ihren Bleigehalt zu prüfenden

[1] l. c.
[2] l. c.

Lösung dieselbe Menge Natrium- oder Ammoniumsulfid zusetzen als der Vergleichsflüssigkeit mit dem bekannten Bleigehalt, und sorge dafür, dafs die Lösungen aufser Bleisalz keine anderen Elektrolyten enthalten.

Die Lösung mufs weiter ganz farblos sein; ist dies nicht der Fall, so kann man die Farbe, falls sie von organischen Verunreinigungen herrührt, mittels Chlor- oder Königswasser verschwinden lassen.

Zur Prüfung der Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen habe ich einige Versuche angestellt, deren Resultate in den Tabellen verzeichnet sind.

Tabelle 2.

Nr. der Analyse	Bleimenge Ber. in mg	Bleimenge Gef. in mg	Eisenmenge in mg	Fehler in %
1	1.0	0.82	0.1	−18
2	0.9	0.00	0.2	+11.1
3	0.8	0.82	0.3	+2.5
4	0.7	0.77	0.4	+10
5	0.6	0	0.5	
6	0.5	0	0.6	
7	0.4	0.38	0.7	−5
8	0.3	0.28	0.8	−6.6
9	0.2	0.25	0.9	+25
10	0.1	0.17	1.0	+70

Die Zahlen in der ersten Tabelle sind in folgender Weise erhalten worden:

Zehn Erlenmeyerkochflaschen von 200 ccm wurden mit 125 ccm Wasser beschickt. Die in der Tabelle angegebenen Mengen Blei wurden (als Bleinitratlösung) hinzugesetzt und mit starker Salzsäure angesäuert (1—3 Tropfen). Während einer Stunde wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Am folgenden Tage wurde das abgeschiedene Schwefelblei abfiltriert, ausgewaschen und in einigen Tropfen heifser Salpetersäure (spez. Gew. 1.20) gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 2 ccm gesättigter Natriumacetatlösung übergossen. Die Lösung wurde mit etwas Wasser verdünnt, in das eine Colorimeterrohr gespült und mit 10 ccm gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und 10 ccm Kaliumhydroxydlösung versetzt. In das andere Colorimeterrohr wurden gleichfalls 2 ccm gesättigter Natriumacetatlösung, 10 ccm Schwefel-

wasserstoffwasser und 10 ccm Kaliumhydroxydlösung gegossen. Vorher wurde aus einer Bürette eine Anzahl Kubikzentimeter Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt hineingetröpfelt.

Zur Einstellung auf gleiche Farbe benutzte ich ein kommunizierendes Gefäfs, das mittels einem Kautschukschlauche an dem Seitenröhrchen desjenigen Colorimeterrohres verbunden war, welches die Bleilösung von bekanntem Gehalt enthielt.

Das Gefäfs war mittels einer federnden Klemme an einem Stativ verschiebbar. Auch konnte der Stab des Stativs mittels einer Schraube höher und niedriger gestellt werden.

Mittels dieses Apparates konnte ich die Farbe in dem Vergleichsrohr das eine Mal bis zur Gleichheit mit der Farbe in dem anderen abnehmen lassen, das andere Mal durch Heben des Gefäfses bis zur Gleichheit zunehmen lassen. Das Mittel zwei solcher Einstellungen wurde zur Berechnung des Bleigehaltes benutzt. In der Tabelle 3 sind auch zehn Bestimmungen verzeichnet, welche in Gegenwart von Eisen gemacht worden sind. Wenn die Menge Eisen das Zehnfache der Bleimenge betrug, fand ich den Bleigehalt 70% zu hoch. War Eisen abwesend, so betrug der Fehler 40% für dieselbe Bleimenge.

Tabelle 3.

Nr. der Analyse	Bleimenge		Fehler
	Gef. in mg	Ber. in mg	in %
11	0.92	1.0	−8
12	0.87	0.9	−3.3
13	0.76	0.8	−5
14	0.74	0.7	+5.7
15	0.65	0.6	+8.3
16	0.56	0.5	+12
17	0.48	0.4	+20
18	0.295	0.3	−1.66
19	0.180	0.2	−5
20	0.14	0.1	+40

Tabelle 4 enthält eine Reihe Bleibestimmungen, welche an sehr verdünnten Bleilösungen gemacht worden sind.

Ich versetzte 5 Liter destillierten Wassers mit 25—50 ccm einer Bleinitratlösung, welche pro Kubikzentimeter 0.01 mg Blei enthielt, und bestimmte diese Bleimengen colorimetrisch. Um das zeitraubende Eindampfen zu umgehen, habe ich das neuerdings von

Tabelle 4.

Volumen der Lösung in Liter	Gefundene Bleimenge Total in mg	pro Liter in mg	Berechnete Bleimenge Total in mg	pro Liter in mg	Fehler in %
5	0.45	0.09	0.50	0.10	−10
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.56	0.112	0.50	0.10	+12
5	0.38	0.076	0.50	0.10	−24
5	0.53	0.106	0.50	0.10	+6
5	0.29*	0.058	0.25	0.05	+16
5	0.54	0.108	0.50	0.01	+8
5	±0.05*	0.01	0.00	0.00	
5	0.00*	0.00	0.00	0.00	
5	0.19	0.04	0.25	0.05	−24

Kühn ausgearbeitete Verfahren benutzt, welches die Abscheidung kleiner Bleimengen als Bleisulfide aus grofsen Wasservolumen bezweckt. Ich habe aber das Verfahren etwas abgeändert. Zu der bleihaltigen Flüssigkeit setzte ich etwa 10 g Bariumchlorid und rührte mittels Rührer und Turbine bis zur völligen Lösung des Salzes. Kühn wendet Natriumnitrat an und setzt 100 g dieses Salzes auf 5 Liter Lösung zu. Diese Zugabe bezweckt eine rasche Koagulation des Bleisulfids herbeizuführen. Das Chlorbarium wirkt aber viel stärker koagulierend als das Natriumnitrat: der Bleisulfidsol nämlich ist wie alle Sulfidsolen elektronegativ[1] und das zweiwertige Bariumion koaguliert diese Sole etwa 100 mal stärker als das einwertige Natriumion. Das Blei wurde jetzt als Bleisulfid niedergeschlagen durch Zusatz einer Lösung von 8 g Schwefelnatrium in 500 ccm Wasser, welche mit 25 ccm Eisessig versetzt war. Bei späteren Bestimmungen habe ich die Essigsäure durch Salzsäure ersetzt (50 ccm von 38 %).

Um das Bleisulfid in filtrierbaren Zustand zu bringen, wendet Kühn feinverteilten Asbest an. Etwa 3 g dieser Substanz werden in Wasser aufgeschüttelt und der bleisulfidenthaltenden Flüssigkeit zugesetzt. Durch darauffolgendes Schütteln (etwa eine Stunde lang mit regelmäfsigen Ruhepausen) schlägt Kühn das Schwefelblei auf die Asbestfasern nieder. Dies gelingt ausgezeichnet. Man kann das Schütteln aber bequemer durch energisches Rühren ersetzen.

[1] Spring, *Bull. d. l'Acad. Royal. d. Belgique* **1900**, p. 483.

Innerhalb einer halben Stunde ist das Schwefelblei filtrierbar geworden. Das Filtrieren geschieht an der Wasserluftpumpe auf einer fest angedrückten Asbestschicht, welche auf einem Siebplättchen fest angesaugt worden ist. Sehr bequem ist es, die grofse Flüssigkeitsmenge mittels eines Saughebers auf das Asbestfilter zu bringen; die leere Flasche kann in ein Becherglas ausgespült werden. Das Filtrieren nimmt eine Stunde, bisweilen $^3/_4$ Stunde in Anspruch.

Das auf den Asbestfilter gesammelte Schwefelblei wird ausgewaschen und mit 2 ccm starke Salzsäure (38 %) während 5 Minuten heifs digeriert, mit heifsem Wasser ausgewaschen und die Lösung des Bleichlorids zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, in Wasser gelöst und in die Lösung (125 ccm) Schwefelwasserstoffgas geleitet.

Am folgenden Tage wird das abgeschiedene Schwefelblei abfiltriert, ausgewaschen und in heifser, starker Salzsäure gelöst. Die Lösung wird wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas Königswasser befeuchtet, wieder zur Trockne gebracht und schliefslich in Wasser gelöst. Diese Lösung wird in den Colorimeter gebracht.

Bei sehr kleinen Bleimengen tritt der Eisengehalt des Asbests als belästigende Fehlerquelle auf und verursacht viel zu hohe Resultate. Die Essigsäure scheint aus dem Asbest Eisen aufzulösen und dieses schlägt mit dem Schwefelblei als Eisensulfid nieder. Ich habe darum Salzsäure statt Essigsäure angewandt und erhielt damit bessere Resultate. Auch erhöhte ich den Salzsäuregehalt der Lösung des Bleichlorids, welche zur Trennung vom Eisen mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Das auf dem Asbestfilter abgesaugte Bleisulfid wurde mit 1—2 ccm heifser, starker Salzsäure in Lösung gebracht und in diese Lösung unmittelbar Schwefelwasserstoff geleitet. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in der Tabelle mit einem Sternchen angedeutet.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, lassen sich Mengen von 0.05 mg Blei pro Liter noch mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen. Die Dauer einer Bleibestimmung in Trinkwasser ist, wenn man etwa 5 Liter zur Verfügung hat, etwa 24 Stunden.

Das jodometrische Verfahren, welches KÜHN[1] ausgearbeitet hat, ist für solche kleine Bleimengen nicht geeignet. Auch sind die Fehler des jodometrischen Verfahrens schon gröfser wie die des

[1] l. c.

kolorimetrischen, wenn es gilt, Bleimengen von 1 mg zu bestimmen. Dies ist ersichtlich aus Tabelle 5, wo einige Zahlen nebeneinander gestellt sind.

Tabelle 5.

Volumetrisches Verfahren		Colorimetrisches Verfahren	
Menge des zu bestimmenden Bleis in mg	Fehler in %	Menge des zu bestimmenden Bleis in mg	Fehler in %
1.0	−2	1.0	−18
1.0	−1	1.0	−8
1.0	−31	0.9	+11.1
1.0	−19	0.9	−3.3
1.2	−18.3		

Zaltbommel, Laboratorium der höheren Bürgerschule, 19. März 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1908.

Über Sulfatochromchlorid.

Von

R. F. Weinland und Th. Schumann.

Man kannte bis jetzt ein grünes Chlorochromsulfat der Formel

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ 5\,\mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{SO_4} + 3\,\mathrm{H_2O}.$$

In seiner wässerigen Lösung fungiert der Schwefelsäurerest als Ion, während das Chlor nicht dissoziiert ist, es wird in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt. Das Salz wurde zuerst dargestellt von Recoura[1] durch Erhitzen von violettem Chromisulfat mit rauchender Salzsäure. Später erhielten es Weinland, Krebs[2] und Schumann[3] durch Einwirkung von Schwefelsäure auf grünes Chromchloridhydrat $[\mathrm{CrCl_2(4\,H_2O)}]\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{H_2O}$.

Wir haben nun versucht, das diesem Salz isomere Sulfatochromchlorid darzustellen, es mufste die Schwefelsäure im Kation enthalten und das Chlor in wässeriger Lösung als Ion. Dies ist uns auf folgendem Wege gelungen.

Recoura[4] hat gezeigt, dafs man durch Erhitzen von violettem Chromisulfat, $\mathrm{Cr_2(SO_4)_3.17\,H_2O}$, in dessen wässeriger Lösung die Schwefelsäurereste dissoziiert sind, auf 80—100° ein grünes Sulfat erhält, in dessen wässeriger Lösung die Schwefelsäure nicht ionisiert ist. Wir erhitzten das violette Sulfat bei allmählich gesteigerter Temperatur solange auf etwa 80°, bis es gleichmäfsig grün geworden war und noch etwa 13.5 Mole Wasser enthielt; aus 20 g violettem Sulfat waren z. B. 16 g grünes Sulfat erhalten worden. Von diesem grünen Salze stellten wir eine konzentrierte wässerige Lösung her und liefsen diese etwa 3 Stunden stehen. In wässeriger Lösung

[1] *Bull. Soc. Chim.* **27** (1902), 1156.
Z. anorg. Chem. **48** (1906), 251.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 3091.
[4] *Ann. Chim. Phys.* [7] **4** (1895), 494.

erleidet das grüne Sulfat allmählich eine Änderung in dem Sinne, dafs Schwefelsäurereste als Ionen fungieren; nach der Wernerschen Auffassung geschieht dies in der Art, dafs sie aus der Koordinationssphäre auswandern, wobei Wasser an ihre Stelle tritt:

$$[Cr_2(SO_4)_3] + H_2O = [Cr_2(SO_4)_2H_2O]SO_4.$$

Leitet man in diese Lösung unter starker Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so scheidet sich das gesuchte Sulfatochlorid in Form eines feinen Krystallpulvers aus.

Läfst man die Lösung vor dem Einleiten des Salzsäuregases länger als die angegebene Zeit stehen, so erhält man, wie zu erwarten, schwefelsäureärmere und chlorreichere Sulfatochloride; von diesen vermochten wir ein einheitliches nicht zu isolieren. Wir befreiten das Salz durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Es bildet ein schmutziggrünes Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint es in der Form von sehr kleinen, würfelähnlichen Krystallen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Cr(SO_4)Cl.5\,H_2O$.

Analyse.

1. 0.3340 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung[1] 70.5 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.3958 g Substanz: 0.2094 g AgCl. — 0.2650 g Substanz: 0.2108 g $BaSO_4$.

2. 0.1936 g Salz verbrauchten 42.3 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.2607 g Subst.: 0.1406 g AgCl. — 0.2581 g Subst.: 0.2141 g $BaSO_4$.

3. 0.1845 g Salz verbrauchten 39.2 ccm $^1/_{20}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.2234 g Subst.: 0.1167 g AgCl. — 0.2770 g Subst.: 0.2235 g $BaSO_4$.

$Cr(SO_4)Cl.5\,H_2O$.

Ber.:	Cr 19.04			Cl 12.95			SO_4 35.01		
Gef.:	Cr 18.34	18.96	18.43	Cl 13.08	13.34	12.92	SO_4 32.7	34.1	33.3

Das Salz löst sich leicht in Wasser mit grüner Farbe. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird durch Silbernitrat sogleich das gesammte Chlor niedergeschlagen. Die Fällbarkeit des Chlors ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Chlorfällung im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem Goochtiegel abfiltriert.

$[CrSO_4.(5H_2O)]Cl$ g	Mol NO_3H auf 1 Mol Salz	Sofort gefällt		aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor gef. %	Gesamtchlor ber. %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %		
0.1976	20	0.1009	12.62	—	—	12.62	12.95

[1] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 156.

Man sieht hieraus, dafs bei Gegenwart von 20 Mol Salpetersäure das gesamte Chlor durch Silbernitrat sofort gefällt wird.

Das Verhalten der Schwefelsäurereste in der wässerigen Lösung des Salzes ergibt sich aus folgender Tabelle.

Tabelle.

Schwefelsäurefällungen im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid in neutraler Lösung; verschiedene Konzentration; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf mit Filtrierpapier[1] gestopften Goochtiegeln abgesaugt.

$[CrSO_4.(5H_2O)]Cl$	Konzentration der Lösung an		im Filtrat gefunden		Bemerkungen
g	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ g	SO_4 %	
0.8584	2.14	0.751	0.6643	31.8	sofortige Trübung
0.4040	1.01	0.354	0.3134	31.9	„ „
0.1996	0.5	0.175	0.1640	33.8	blieb ca. 1 Minute klar
0.1200	0.3	0.105	0.0978	33.5	blieb längere Zeit klar

Für $[CrSO_4(5H_2O)]Cl$ berechnet: 35.0 % SO_4.

Wie man sieht, wird in 0.3—0.5%iger Lösung durch Bariumchlorid sogleich kein Bariumsulfat gefällt. In 1—2%iger Lösung tritt sofort eine Trübung auf und es werden bis zum Abfiltrieren etwa 2% der Schwefelsäure gefällt.

Zum Vergleich haben wir unter ähnlichen Konzentrationen das Verhalten der Schwefelsäure im Recouraschen Chlorosulfat untersucht. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschlufs.

Tabelle.

Schwefelsäurefällungen im Recouraschen Chlorochromsulfat durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid in neutraler Lösung; verschiedene Konzentration; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf mit Filtrierpapier gestopften Goochtiegeln abgesaugt.

$[CrCl(5H_2O)]SO_4.3H_2O$	Konzentr. der Lösung von		im Filtrat gefunden	
in g	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
1.0944	2.75	0.80	0.0472	1.77
0.4826	1.20	0.35	0.0184	1.57
0.1855	0.46	0.13	0.0070	1.55
0.1032	0.25	0.075	0.0013	0.52

Berechnet für $[CrCl(5H_2O)]SO_4 + 3H_2O$: 29.31 % SO_4.

[1] Um in der Kälte gefälltes, sehr feines Bariumsulfat sofort abfiltrieren zu können, mufs man Goochtiegel benutzen, welche mit aufgeweichtem Filtrier-

Aus der Tabelle geht hervor, dafs in keinem Falle mehr als 2 % der Schwefelsäure ins Filtrat gehen.

Die folgenden Tabellen zeigen das Verhalten der Schwefelsäurereste der beiden Salze gegen Bariumchlorid in mit Salzsäure angesäuerter Lösung.

Tabelle 1.

Schwefelsäurefällung im Sulfatochromchlorid durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid bei Gegenwart von 10 Mol HCl; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem mit Filtrierpapier gestopften Goochtiegel abfiltriert.

$[CrSO_4.(5H_2O)]Cl$ g	Konzentr. der Lösung an		im Filtrat gefunden	
	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
0.5652	1.413	0.496	0.4683	34.09

Berechnet für $[CrSO_4(5H_2O)]Cl$: 35.0 % SO_4.

Tabelle 2.[1]

Schwefelsäurefällung im Recouraschen Chlorochromsulfat durch für 1.5 Schwefelsäurereste berechnetes Bariumchlorid bei Gegenwart von 10 Mol HCl; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällung sofort auf einem mit Filtrierpapier gestopften Goochtiegel abfiltriert.

$[CrCl(5H_2O)]SO_4.$ $3H_2O$ in g	Konzentr. der Lösung an		im Filtrat gefunden	
	Salz in %	SO_4 in %	$BaSO_4$ in g	SO_4 in %
0.5100	1.275	0.374	0.0158	1.27

Berechnet für $[CrCl(5H_2O)]SO_4 + 3H_2O$: 29.31 % SO_4.

Auch aus diesen Tabellen geht hervor, dafs die Schwefelsäure in dem neuen Salze zum Kation gehört, im Gegensatz zur Schwefelsäure im Recouraschen Salz.

Aus dem angegebenen Verhalten des Chlors und des Schwefel-

papier zu $^3/_4$ an der Saugpumpe gefüllt sind. Das aufgeweichte Filtrierpapier bereitet man, indem man Filtrierpapier mit heifsem Wasser solange schüttelt, bis es sich in einen dicken, feinen Brei verwandelt hat.

[1] Die Zahlen dieser Tabelle weichen von den früher von Weinland und Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 257, beim Recouraschen Salz gefundenen weit ab und die damals erhaltenen Werte sind durch die jetzigen richtig gestellt. Der Grund für die Abweichungen der früheren Zahlen wird wohl in einem Irrtum bezüglich der Konzentration der Säure (NO_3H) bei den früheren Versuchen gesucht werden müssen.

säurerestes des neuen Salzes in wässeriger Lösung geht hervor, dafs es als Sulfatopentaquochromchlorid anzusehen ist:

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\ 5\,\mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Cl}.$$

Wir möchten bei diesen Aquosalzen noch auf einen Unterschied hinweisen zwischen Chlor und Schwefelsäurerest, welchen diese, wenn sie zur Koordinationssphäre gehören, in wässeriger Lösung zeigen. Während in wässeriger Lösung derartiges Chlor durch Silbernitrat stets in kleinerem oder gröfserem Grade gefällt wird und man nur bei Gegenwart von Salpetersäure[1] keine Abscheidung von Chlorsilber bekommt, wird zum Kation gehörende Schwefelsäure auch in wässeriger, nicht zu konzentrierter Lösung durch Chlorbarium nicht sogleich gefällt. Erhitzt man eine solche Lösung, so tritt je nach der Konzentration vor oder nach dem Sieden plötzlich eine sehr kräftige Fällung ein.

Wir haben schliefslich noch eine Molekulargewichtsbestimmung des Sulfatochromchlorids auf kryoskopischem Wege in wässeriger Lösung ausgeführt. Hiernach ist das Salz in wässeriger Lösung in zwei Ionen gespalten in Übereinstimmung mit seinem chemischen Verhalten.

0.8091 g Substanz bewirkten, in 14.5303 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.778°. Hiernach Molekulargewicht: 132.4. Berechnet für $^1/_2\,\mathrm{CrSO_4Cl.5\,H_2O}$: 136.8.

Man kennt jetzt im ganzen vier isomere Chromaquosalze der Formel $\mathrm{CrClSO_4.5—8\,H_2O}$. Sie seien hier in Wernerscher Nomenklatur zusammengestellt:

I. Chloropentaquochromsulfat,[2] $\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ 5\,\mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{SO_4} + 3\,\mathrm{H_2O}$.

II. Das in dieser Arbeit beschriebene Sulfatopentaquochromchlorid, $\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\ 5\,\mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Cl}$.

III. Hexaquochromsulfatchlorid,[3] $\left[\mathrm{Cr\,6\,H_2O}\right]\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2O}$.

[1] oder anderen starken Säuren, siehe Weinland und Koch, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 296.

[2] Recoura, *Bull. Soc. Chim.* **27** (1902), 1156. — Weinland und Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160. — Weinland und Schumann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 3091. — N. Bjerrum, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1597.

[3] Weinland und Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160. — N. Bjerrum, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1597.

IV. Dichloro-tetraquochrom-hexaquochromsulfat.[1]

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\4H_2O\end{matrix}\right](SO_4)_2[Cr\,6H_2O] + 2H_2O.$$

Anhang.

N. Bjerrum[2] hat aus einer gekochten Lösung des grünen Dichlorochromichlorids, $[CrCl_2(4H_2O)]Cl + 2H_2O$, nachdem er durch Einleiten von Salzsäure zunächst etwas violettes Hexaquochromichlorid, $[Cr\,6H_2O]Cl_3$, in geringer Menge gefällt hatte, durch Zusatz von viel mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther einen hellgrünen Niederschlag erhalten, der sich nach der Analyse und in Beziehung auf die Fällbarkeit des darin enthaltenen Chlors durch Silbernitrat als Monochlorochromchlorid, $[CrCl(5H_2O)]Cl_2 + H_2O$, erwiefs. Er beschreibt das Salz als hellgrünes, feines Pulver, das unter dem Mikroskop als aus kleinen, gekanteten, deutlich krystallinischen Körnern bestehend erscheint.

Wir haben durch nicht zu langes Einleiten von Salzsäure in die gesättigte und stark abgekühlte Lösung des grünen Chloropentaquochromsulfats[3] ein feinnadliges Salz erhalten, dem der Analyse nach die Zusammensetzung $CrCl_3.6H_2O$ zukommt.

0.3556 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung 37.7 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung. — 0.1537 g Substanz: 0.2475 g AgCl.

$CrCl_3.6H_2O$.

Ber.:	Cr	19.54	Cl	39.90
Gef.:	Cr	18.43	Cl	39.82

Seine Farbe war schmutzig blaugrün, es zeigte nicht die grüne Farbe des Dichlorochlorids. Das Salz ist sehr hygroskopisch. In

Tabelle.

Chlorfällungen im Monochlorochromchlorid durch für 4 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat bei Gegenwart von 20 Mol Salpetersäure; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Goochtiegeln abfiltriert.

$CrCl_3.6H_2O$ in g	sofort gefällt		aus d. Filtrat ausgeschied.		Gesamtchlor in %
	AgCl in g	Cl in %	AgCl in g	Cl in %	
0.1259	0.1524	30.41	0.0429	8.6	39.01
0.1846	0.2188	29.30	0.0739	9.86	39.16
0.1382	0.1579	28.25	0.0637	11.38	39.63

Berechnet für 2 Atome Chlor: 26.6 % Cl.

[1] Werner und Huber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 329.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 596.

[3] s. oben S. 180.

salpetersaurer Lösung werden aus ihm durch Silbernitrat etwas mehr als $^2/_3$ des Chlors gefällt.

Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes mit Schwefelsäure, so scheidet sich sofort grünes Chlorochromsulfat aus.

Hiernach glauben wir, dafs in diesem Salz gleichfalls Monochlorochromchlorid vorliegt, und dafs man diese Verbindung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in nadelförmiger Krystallform erhält.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1908.

Über die Elektroreduktion des Hydroxylamins.

Von

V. Rothmund und O. Flaschner.

In einer zu Anfang dieses Jahres in der Z. anorg. Chem. erschienenen Arbeit über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden haben die Herren J. Tafel und H. Hahl sich zu einigen Bemerkungen gegen die dasselbe Thema berührende Arbeit von O. Flaschner[2] veranlafst gesehen, auf die uns einige Worte zur Erwiderung gestattet sein mögen.

Zunächst haben die Herren Tafel und Hahl den Zweck der genannten Arbeit vollkommen verkannt. Es handelte sich nicht um eine Nachprüfung der von Tafel über den Weg der Reduktion der Salpetersäure an Kupferkathoden aufgestellten Hypothese, sondern darum, in einem Falle, bei dem die chemische Seite im wesentlichen klargestellt schien, den Einfluſs des Kathodenmateriales und der Spannung näher zu untersuchen.

Nur aus diesem Mifsverständnis über das Ziel der Arbeit von O. Flaschner ist wohl auch die Äufserung der Verfasser zu erklären, dafs die Versuche „keine neuen Gesichtspunkte zur Beurteilung der Frage“ geliefert hätten.

Ein Resultat der Arbeit, weder das einzige noch auch das wichtigste, nämlich dafs auch an Kupferkathoden eine Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak stattfinden kann, haben die Verfasser geprüft und bestätigt gefunden. Es ist inzwischen auch Harrison E. Patten[3] zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

In seiner früheren Arbeit[4] hatte Herr Tafel in 50%iger Schwefelsäure und mit sehr viel gröfserer Stromdichte gearbeitet

---

[1] **56** (1908), 375.

[2] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien S. 116, Sitzung vom 17. Januar 1907.

[3] *Chem. Ztg.* **1908**, 44. — Das an dieser Stelle gegebene Referat über den Vortrag ist leider nicht sehr ausführlich und dieser selbst, so viel uns bekannt, bisher nicht veröffentlicht.

[4] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 289.

und unter diesen Bedingungen eine Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht beobachten können.

Wir haben dies Resultat nie angezweifelt. In der Arbeit von O. Flaschner ist auf S. 225 ausdrücklich auf die Verschiedenheit der hier eingehaltenen Arbeitsbedingungen gegenüber denjenigen von Herrn Tafel hingewiesen. Wir haben daher auch nicht Herrn Tafel ungenaues Arbeiten vorwerfen, sondern nur sagen wollen, dafs unter den von ihm gewählten Bedingungen die sich bildenden Ammoniakmengen so klein werden, dafs sie sich der Beobachtung entziehen.

Dies geht aus folgender Überschlagsrechnung hervor: Bei den Flaschnerschen Versuchen werden 15.5% des Stromes zur Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak verbraucht. Es ist nicht die Vermutung ausgesprochen worden, dafs Herr Tafel die gleiche Stromausbeute, in der Minute 2.7 ccm Wasserstoff entsprechend, übersehen habe, während im ganzen 17.4 ccm entwickelt wurden.

Die bei den Versuchen von Flaschner in der Sekunde reduzierte Hydroxylaminmenge betrug $1.34 \cdot 10^{-8}$ Mol. Wenn nun bei den Versuchen des Herrn Tafel trotz der geänderten Bedingungen eine gleiche oder ähnliche Menge reduziert worden wäre, so müfsten in 2 Minuten $1.61 \cdot 10^{-6}$ Mol. Ammoniak entstanden sein, eine Menge, die 0.036 ccm Wasserstoff äquivalent ist. In der gleichen Zeit entstehen aber bei der von Herrn Tafel angewendeten Stromstärke von 2.5 A. 34.8 ccm Wasserstoff, wobei Versuchsfehler von wenigstens 0.05 ccm möglich sind. Es ist also unter den von Herrn Tafel eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Reduktion aus der abgeschiedenen Wasserstoffmenge nicht erkennbar. Allerdings hat Herr Tafel mit der 10fachen Konzentration, der 1000fachen Stromdichte und 4—10mal gröfserer Säurekonzentration gearbeitet. Aber es ist doch nicht behauptet worden, dafs eine Erhöhung dieser Faktoren eine Erhöhung der Reduktionswirkung zur Folge habe, eher scheint nach den Versuchen des Herrn Tafel das Gegenteil der Fall zu sein.

Es ist aber, namentlich mit Rücksicht auf die geäufserte Ansicht von Wichtigkeit, ob überhaupt Ammoniak an Kupferkathoden aus Hydroxylamin entstehen kann.

Man kann doch nicht annehmen, dafs von einer gewissen Konzentration der Säure an die Bildung von Ammoniak plötzlich aufhört, sondern es wird eben die gebildete Ammoniakmenge mit der Konzentration der Säure abnehmen und bei der 50%igen Säure so klein sein, dafs sie sich der Beobachtung entzieht. Damit wird

dann freilich, wie auch von HARRISON E. PATTEN hervorgehoben wird, der Ansicht von TAFEL über den Weg der Reduktion ihre Stütze entzogen.

Herr HARRISON E. PATTEN hat, wie bereits erwähnt, in 1.7%iger Schwefelsäure 58.8% des Gesamtstickstoffs als Ammoniak gewonnen. „Diese Ergebnisse, in Verbindung mit den von FLASCHNER erhaltenen, machen es wahrscheinlich, dafs die Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden durch das Hydroxylaminstadium hindurchgeht.“ Aus dem Referat ist nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde. Soviel scheint jedoch sicher, dafs Herr HARRISON E. PATTEN mit gröfseren Stromstärken und geringeren Säurekonzentrationen gearbeitet hat als in den Versuchen von FLASCHNER angewendet wurden. Herr TAFEL hat nun kürzlich[1] auf die Richtigkeit seiner Experimente hingewiesen, gleichzeitig aber zugegeben, dafs die Bündigkeit seines Schlusses, dafs die Elektroreduktion der Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führe, in Frage gestellt wird. Dieser Schlufs ist von Herrn TAFEL[2] ganz allgemein gezogen worden, wenn auch seine Versuche durchweg bei hoher Säurekonzentration ausgeführt wurden. Doch kann man schon aus den Versuchen von Herrn TAFEL[3] entnehmen, dafs bei der Reduktion der Salpetersäure an einer amalgamierten Bleikathode die Herabminderung der Schwefelsäurekonzentration die Menge des bei der Elektrolyse entstehenden Hydroxylamins bedeutend verkleinert, wobei „mindestens ein Teil jener Verkleinerung auf eine Überreduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak zurückzuführen ist“. Da die reduzierende Wirkung in 20%iger Säure bedeutend stärker ist als in 50%iger, wäre es nahegelegen, einen ähnlichen Einflufs auch bei Kupferkathoden zu vermuten. Wäre somit Herr TAFEL bei seinen Versuchen mit der Säurekonzentration weiter heruntergegangen, so hätte er sogleich die Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden gefunden, worauf er erst durch unsere Versuche aufmerksam gemacht wurde.

Herr TAFEL begründet in seiner ersten Arbeit die Verwendung 50%iger Schwefelsäure damit, dafs die Anwendung wässeriger Lösungen der Salpetersäure wenig geeignet erscheinen, weil in diesem Falle ihr Verhalten als Elektrolyt den Vorgang komplizieren mufs. „Einfachere Ergebnisse sind zu erwarten, wenn die Elektro-

[1] *Chem. Ztg.* **12** (1908), 135.

[2] *Z. anorg. Chem.* **31**, 291.

[3] l. c. S. 305.

lyse bei Gegenwart reichlicher Mengen von Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeführt wird. Unter solchen Umständen wird man eine an der Kathode stattfindende Reduktion der Salpetersäure in ähnlicher Weise betrachten dürfen und durchführen können, wie die eines Nichtelektrolyten analoger chemischer Zusammensetzung, also etwa wie die des Nitrobenzols".

Wir können, wie auch in der Arbeit von Flaschner erwähnt, nicht zugeben, dafs ein prinzipieller Unterschied besteht, ob ein Ion oder ein Nichtelektrolyt reduziert wird. Wissen wir doch, namentlich seit den Untersuchungen von Le Blanc,[1] dafs die Stromleitung und die Abscheidung der Ionen nicht in dem engen Zusammenhang stehen, den man früher stillschweigend als selbstverständlich angenommen hatte. Es handelt sich weder bei der Reduktion der Salpetersäure noch etwa bei der des Nitrobenzols um eine einfache Ionenabscheidung. Die Sauerstoffatome werden ganz oder teilweise durch Wasserstoff ersetzt, und dieser Vorgang ist prinzipiell der gleiche, ob der Stickstoff mit einem negativen Elektron oder einer organischen Gruppe verbunden ist. Natürlich können sich die einzelnen Vorgänge in bezug auf das Potential und die Geschwindigkeit sehr stark unterscheiden, aber der allgemeine Charakter der Erscheinung ist notwendig der gleiche. Auch das Experiment hat einen solchen prinzipiellen Unterschied nirgends erkennen lassen.

In der zweiten Arbeit von Tafel und Hahl wird ein ganz anderer Grund für die Verwendung der 50%igen Schwefelsäure angegeben, nämlich um das Verarmen der Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode zu verhindern. Es kann das offenbar einfacher und sicherer durch Rühren erzielt werden.

Somit können wir „die wichtige Rolle eines Überschusses von Schwefelsäure, wie ihn Tafel, sehr einfachen Erwägungen folgend, bei seinen Salpetersäurereduktionen allgemein angewendet hat", nicht als begründet ansehen, noch weniger aber zugeben, dafs die angefügten Bemerkungen der Verfasser ihren Zweck, „Herrn Flaschner das Verständnis für die letztere zu erleichtern", erfüllen.

Was nun die Erklärung[2] Tafels anbelangt, dafs die Verschiedenheit der Erscheinungen an derselben Kupferkathode je nach dem Gehalte der Kathodengrenzschicht an Säure darin ihren tieferen Grund hat, dafs wohl das freie Hydroxylamin an einer

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 333; **13** (1894), 163.
[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 378.

Kupferkathode leicht angegriffen wird, nicht aber das Ion, so mag diese Erklärungsweise den Tafelschen Versuchen Genüge leisten, insofern er bei Säurezusatz tatsächlich die Reduktionswirkung zurückdrängte, die Ammoniakbildung in den Flaschnerschen Versuchen läfst sich dadurch nicht erklären.

Tafel arbeitet mit Lösungen von 20 g Hydroxylaminsulfat in 20 ccm 20%iger Schwefelsäure, welche wir rund als zu 25% dissoziiert annehmen wollen. Für das hydrolytische Gleichgewicht:

$$NH_4O^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows (NH_2OH)OH + H^{\cdot}$$

ergibt sich somit annäherungsweise:

$$\frac{C_{(NH_2OH)OH} \times 1.02}{1.22} = k,$$

$$C_{(NH_2OH)OH} = 1.2\ k.$$

Flaschner arbeitet mit Lösungen von 0.0319 Mol. Hydroxylamin in 250 ccm äquivalent normaler Schwefelsäure (durch Auflösen von ca. 10 g Hydroxylaminsulfat in 1 l Schwefelsäure).

Somit:

$$\frac{C_{(NH_2OH)OH} \times 0.5}{0.128} = k,$$

$$C_{(NH_2OH)OH} = 0.26\ k.$$

Somit ist in der Tafelschen Lösung die Molekularkonzentration des freien Hydroxylamins ungefähr 5mal gröfser als in der von Flaschner verwendeten, also nach der Tafelschen Annahme in der letzteren die Chancen für eine Reduktion geringer.

Wie wenig man aus Versuchen ohne Rührvorrichtung schliefsen darf, zeigen einige Bemerkungen der Verfasser selbst. Sie haben in normaler Schwefelsäure „keine oder nur eine sehr geringfügige Reduktion“ beobachtet. Sie finden, dafs unter sonst gleichen Umständen bei den meisten Versuchen bei kleinerer Stromdichte eine gröfsere Neigung zum Eintritt der Reduktion besteht; bei einem Versuch aber wurde das Gegenteil beobachtet. Wenn man nicht rührt, wird es von kleinen Unterschieden in der Aufstellung und anderen Zufälligkeiten abhängen, mit welcher Schnelligkeit sich die Konzentrationsunterschiede ausgleichen. Daher kommen dann so schwankende Resultate. Verwendet man dagegen eine Rührvorrichtung, so braucht man sich um die Verarmungserscheinungen an der Kathode, die in der Abhandlung der Verfasser eine so grofse Rolle spielen, gar nicht weiter zu kümmern.

Die Herren Tafel und Hahl sehen sich sogar veranlafst, die von Flaschner verwendete Rührvorrichtung anzuzweifeln. Ihre nach dem obigen so wenig zuverlässigen Versuche, die zudem mit einer etwa 1000mal gröfseren Stromdichte ausgeführt wurden, berechtigen nicht zu dieser Bemerkung. Die Rührgeschwindigkeit mufs natürlich so grofs sein, dafs für die Stromstärke nur die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$NH_2OH + 2H^{\cdot} + 2O = NH_3 + H_2O$$

mafsgebend ist. Die auf S. 240 der Arbeit von Flaschner angeführten Versuche zeigen jedoch, dafs dies wirklich der Fall war.

Über das Tatsächliche, nämlich die Möglichkeit einer Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden besteht somit vollkommene Übereinstimmung zwischen Herrn Tafel und uns. Höchstens einige Einzelheiten in bezug auf die Konzentrations- und Spannungsverhältnisse könnten noch genauer klargestellt werden. Herr Tafel hat eine derartige Untersuchung in Aussicht gestellt. Aus den Versuchen werden aber nur dann bindende Schlüsse zu ziehen sein, wenn eine Rührvorrichtung benutzt und die Spannung gemessen, d. h. im wesentlichen statt mit der Tafelschen, mit der Anordnung von Flaschner gearbeitet wird.

Meinungsverschiedenheiten zwischen Herrn Tafel und uns bestehen also, soviel wir sehen können, nur über die gröfsere Zweckmäfsigkeit der einen oder anderen Versuchsanordnung. Es hätte aber doch gerade Herr Tafel allen Anlafs, bei einer Kritik der von uns verwendeten Versuchsmethode vorsichtig zu sein; ist doch bei dieser die Tatsache der Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden, die bei seiner Anordnung nicht beobachtet wurde, aufgefunden worden.

Prag, Phys.-chem. Institut der k. k. deutschen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1908.

Über die Einwirkung von Kaliumjodid und Salzsäure auf Antimonsäure.

Von

A. Kolb und R. Formhals.

In der qualitativen Analyse benutzt man bekanntlich zum Nachweis der Antimonsäure die Reaktion mit Kaliumjodid und Salzsäure, wobei Jod abgeschieden und auf die übliche Weise durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff festgestellt wird. Die Sicherheit, mit der dieser Nachweis verbunden ist, ist indessen keine allzugrofse. Vor einiger Zeit hat der eine von uns gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat[1] bereits darauf hingewiesen, dafs der atmosphärische Sauerstoff, welcher in der zur Anwendung kommenden, konzentrierten Salzsäure enthalten ist, aus Kaliumjodid recht wesentliche Mengen von Jod auszuscheiden vermag. Behufs quantitativer Bestimmung der Antimonsäure versetzt nun Weller[2] die Lösung derselben mit Kaliumjodid und Salzsäure, destilliert das ausgeschiedene Jod ab und titriert letzteres mit Thiosulfat. Wir versuchten diese Destillation zu umgehen und das Jod direkt in der sauren Flüssigkeit zu titrieren. Da hierbei gewisse Unregelmäfsigkeiten zu erwarten waren, haben wir zunächst die Reaktion zwischen Antimonsäure und Kaliumjodid in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure eingehender verfolgt und dann auf Grund unserer Erfahrungen eine titrimetrische Bestimmung der Antimonsäure bzw. des Antimons ausgearbeitet. Als unsere Untersuchung bereits nahezu ihren Abschlufs erreicht hatte, fanden wir eine uns seither leider entgangene ausführliche Arbeit von Lewis A. Youtz[3] über die quantitative Bestimmung des Antimons, deren Resultate indessen mit den

[1] *Z. angew. Chem.* **17**, 1883.

[2] *Lieb. Ann.* **213**, 364.

[3] *Z. anorg. Chem.* **37**, 337.

unserigen wenig übereinstimmten. Youtz beabsichtigte, da er bei seinen Bestimmungen stets Differenzen beobachtete, zwar seine Untersuchung fortzusetzen, aber bis heute ist uns nichts darüber bekannt geworden, so dafs wir um so weniger zögern, unsere Resultate bekannt zu geben, als wir von Differenzen, wie sie Youtz konstatierte, bei unserer Arbeitsweise bisher nichts bemerkten. Wir verwendeten zu unserer Untersuchung eine Lösung von ca. 3,5 g Kaliumpyroantimoniat im Liter. Der Antimongehalt wurde nach Vortmann[1] durch Fällung als schwarzes Trisulfid zu 1.6927 g Sb im Liter ermittelt. Die Lösung war frei von Antimontrioxyd. Ferner wurde eine 10%ige Kaliumjodidlösung, sowie konzentrierte Salzsäure, D. 1.124, die zuvor von atmosphärischem Sauerstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd befreit war, verwendet.

Zur Titration des ausgeschiedenen Jods diente $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung, die nach Seubert auf $^1/_{10}$-norm. Bichromatlösung eingestellt war. Ein Überschufs der Thiosulfatlösung wurde mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung titriert. Als Indikator in der stark sauren Lösung erwies sich die lösliche Stärke 1 : 250 am besten. Die Anordnung der Versuche war folgende: In eine 500 ccm fassende, mit Kohlendioxyd gefüllte Mefsflasche wurden zunächst aus einer Bürette 20 ccm der Antimoniatlösung eingemessen und hierauf mit der jeweiligen Menge Salzsäure vermischt. Die klare Lösung ist dann soweit mit luftfreiem Wasser verdünnt worden, dafs mit dem zuletzt erfolgenden Kaliumjodidzusatz gerade 100 ccm erreicht wurden. Bei grofsen Mengen an Kaliumjodid ist die Lösung durch festes Salz ersetzt worden. Die Temperatur betrug 25°. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde das freie Jod, dessen Maximum schon nach 2 bis 3 Minuten erreicht wird, möglichst rasch in der Reaktionsflüssigkeit titriert. Behufs einheitlicher Darstellung und besserer Übersicht der Resultate ist das ausgeschiedene Jod in Prozenten der theoretischen Menge angegeben, wobei die Gleichung: $Sb_2O_5 + 4HJ = Sb_2O_3 + 2H_2O + 4J$ zugrunde gelegt wurde. Aus derselben ist ersichtlich, dafs zur völligen Reduktion von 1 Mol. Antimonpentoxyd 4 Mol. Kaliumjodid erforderlich sind. Da die fragliche Reaktion eine umkehrbare ist, waren nun die Gleichgewichte in ihrer Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Umständen, wie Konzentration, Temperatur, zu ermitteln. Die Bestimmung anorganischer Gleichgewichte ist nun vielfach wegen der grofsen Re-

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **44**, 525.

aktionsgeschwindigkeit und der damit verbundenen Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Fortnahme eines Bestandteiles mittels Titration meist nicht möglich. Auch bei der Reaktion zwischen Antimonsäure und Jodkalium ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr grofse. Ein weiterer Fehler entsteht hier dadurch, dafs während der Titration sich Jodkalium zurückbildet, das den Gleichgewichtszustand wiederum verschiebt. In solchen Fällen empfiehlt sich zwar das Ausschütteln des Jods mit Schwefelkohlenstoff, weil dadurch wohl der letztere Fehler aufgehoben wurde, aber abgesehen von dem unsicheren Titrieren der Schwefelkohlenstofflösung würde das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff im vorliegenden Falle bei dem raschen Reaktionsverlauf zu viel Zeit beanspruchen. Wir haben daher die direkte Titration vorgezogen, was auch nach einiger Übung zu übereinstimmenden Resultaten führte. Natürlich mufste die Titration möglichst beschleunigt werden. Wir entfärbten rasch mit Thiosulfat und titrierten mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung zurück.

Einflufs der Säure auf die Reaktion.

Antimonsäure setzt ohne die Gegenwart einer starken Säure aus Jodkalium kein Jod in Freiheit. In Anwesenheit von Eisessig scheidet beim Kochen das Reaktionsgemisch Spuren von Jod ab. Schwefelsäure wirkt schon weit besser, denn sie veranlafst bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Jodausscheidung, vorausgesetzt, dafs sie in grofsem Überschufs angewandt wird. Die theoretische Jodmenge erhält man hingegen erst bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure. Die nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Jodmenge von der Salz- und Schwefelsäurekonzentration. Die Schwefelsäure war 25%ig, die Menge des Jodkaliums betrug 0.5 g, die übrigen Versuchsbedingungen sind vorausgehend bereits erwähnt:

Tabelle 1.

Säuremenge in ccm	mit HCl	mit H_2SO_4
10	29.3 % J	24.7 % J
20	100.0 „	29.9 „
30	100.0 „	34.2 „
40	100.0 „	—
50	100.0 „	47.2 „

Wie hieraus ersichtlich, wird bereits mit 20 ccm HCl die berechnete Jodausscheidung erreicht, während die Wirkung der

Schwefelsäure weit zurückbleibt. Aufserdem löst sich die anfangs gefällte Antimonsäure sehr schwer in der überschüssigen Schwefelsäure, während sie sich in der Salzsäure leicht löst. 25%ige Jodwasserstoffsäure wirkt analog der Salzsäure. Jedoch geht auch hier der Niederschlag der Antimonsäure erst bei gröfserem Überschufs der Säure in Lösung und ferner treten während der Reaktion gelbe Niederschläge auf. Diese Erscheinungen bleiben bei Anwendung von 25 ccm HJ aus und dann wird auch die berechnete Jodmenge abgeschieden.

Abhängigkeit der Jodmenge von der KJ- und HCl-Konzentration.

Aus dieser Versuchsreihe sollte sich die Wirkung eines Überschusses von Kaliumjodid und Salzsäure auf den Endzustand der Reaktion ergeben. Es wurde die Antimonlösung mit Jodkalium im Verhältnis von 1 Mol. $SbCl_5$ und $x + 2$ Mol. KJ, sowie mit ansteigender Menge HCl zusammengebracht unter den oben erwähnten Bedingungen bei 25°. Da die Salzsäure scheinbar in keinem molekularen Verhältnis zu den anderen Substanzen steht, weil ein sehr grofser Überschufs nötig ist, um die Reaktion überhaupt vor sich gehen zu lassen, haben wir mit derjenigen Menge begonnen, welche bei dem Gesamtvolumen von 100 ccm eben noch die Antimonsäure in Lösung zu halten vermochte, und das waren 10 ccm. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten:

Tabelle 2.

HCl in ccm	2 KJ	4 KJ	6 KJ	8 KJ	10 KJ	15 KJ	20 KJ	30 KJ
10	3.94	8.96	14.3	20.8	28.8	43.0	63.6	98.6 % J
15	14.90	31.2	43.1	58.2	72.0	96.2	99.8	
20	38.0	63.2	81.2	93.6	99.6	100		
25	61.2	86.7	97.6	100	100			
30	77.1	98.6	100					
40	89.5	100						
50	95.5							

Der Zusammenhang dieser Werte tritt besser und übersichtlicher hervor, wenn man dieselben in ein Koordinatensystem einträgt und dabei auf der Abszissenachse die ausgeschiedene Menge Jod, auf der Ordinatenachse die angewandten Mengen HCl oder KJ vermerkt.

Hieraus ist ersichtlich, dafs die Jodmenge mit steigender HCl-Konzentration anfangs langsam, dann sehr rasch und gegen das Ende hin wieder langsam zunimmt, um eigentlich erst im Unendlichen den Wert 100 zu erreichen. Die Werte, die nahe bei 100 liegen, waren nicht mehr genau zu bestimmen, da hier die Versuchsfehler am gröfsten sind und die Jodmengen natürlich langsamer zunehmen, als hier angegeben. Ganz anders verlaufen die Kurven, die die Abhängigkeit der Jodmenge von der KJ-Konzentration zeigen. Hier nimmt die Jodmenge viel regelmäfsiger zu, anfangs fast proportional und gegen das Ende hin natürlich wieder langsam, nur in der ersten Kurve mit 10 ccm HCl ist die Jodmenge anfangs gröfser als bei den übrigen. Insgesamt geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Jodmenge stark abhängig ist von der KJ—HCl-Konzentration. Zur Erreichung desselben Gleichgewichtszustandes und damit auch desselben Endzustandes bedarf es also um so mehr Jodkalium je weniger HCl in dem System enthalten ist oder umgekehrt.

Die Einwirkung anderer Jodide.

Wird das Kaliumjodid durch Cadmiumjodid ersetzt, so geht die Jodabscheidung zurück, was durch die Neigung des Cadmiumjodids zur Bildung komplexer Ionen zu erklären ist und durch die Verminderung der Jodionen mufs naturgemäfs auch die Jodabscheidung verringert werden.

In Gegenwart von 20 ccm HCl wurden abgeschieden aus:

Tabelle 3.

$SbCl_5 + x CdJ_2 \cdot x =$	2.5 58.6 % J	5 89.6 % J	10 100 % J
$SbCl_5 + x KJ \cdot x =$	5 72.4 % J	10 99.6 % J	20 100 % J

Dagegen ist der Ersatz des Kaliumjodids durch Jodwasserstoffsäure auf das Resultat ohne Einflufs. In der beistehenden Tabelle sind zum Vergleich die mit KJ erhaltenen Jodmengen ebenfalls angeführt:

Tabelle 4.

HCl ⟶	10	15	20	25	30	40	50 ccm
2 KJ	3.94	14.9	38.0	61.2	77.1	89.5	95.5
2 HJ	3.10	15.4	37.9	61.6	77.8	89.4	97.1
4 KJ	8.96	31.2	63.2	86.7	98.6		
4 HJ	9.2	30.9	63.2	89.0	98.0		

Einflufs der Temperaturerhöhung.

Durch Erhöhung der Temperatur sollte man auch eine vergrösserte Jodabscheidung erwarten, aber der Versuch zeigte das Gegenteil. Für je 1 Grad Temperaturerhöhung geht die Jodabscheidung um etwa 0.75% zurück. Von der Angabe der zahlreichen Versuchsresultate sehen wir ab, weil die Titrationen etwas unsicher sind, denn durch die erhöhte Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark vergrösert und dadurch das Nachbläuen wesentlich rascher hervorgerufen.

Wirkung eines Weinsäurezusatzes.

Die Weinsäure konnte bei der Reaktion die Hydrolyse aufheben, wodurch bei verminderter HCl-Konzentration eine gröfsere Jodabscheidung zu erwarten war, andererseits konnte sie aber auch die Bildung komplexer Antimonverbindungen veranlassen, wodurch das zu erwartende Resultat natürlich ungünstiger sein müfste. In der Tat genügt schon ein geringer Zusatz von Weinsäure, um die Jodabscheidung stark zurückzudrängen. Desgleichen geht die Reaktionsgeschwindigkeit zurück. In den folgenden Versuchen wurden unter den üblichen Bedingungen in Gegenwart von 4 Mol. KJ bei wechselnder Weinsäure- und Salzsäurekonzentration die nachstehenden Jodmengen bestimmt:

Tabelle 5.

HCl —→	10	15	20	25	30	40	50 ccm
Ws. 0	8.96 % J	31.2 % J	63.2 % J	86.7 % J	98.6 % J	100 % J	
Ws. 0.1	2.85 „	13.6 „	33.8 „	59.2 „	78.1 „	97.8 „	100 % J
Ws. 1.0	0.46 „	4.84 „	19.1 „	43.1 „	66.2 „	88.8 „	100 „
Ws. 3.0		1.3 „	10.6 „	31.1 „	56.7 „	84.8 „	94.8 „

Die Werte lassen den Einflufs der Weinsäure deutlich erkennen, der indessen durch reichliche Mengen von Salzsäure wieder vermindert bzw. ganz aufgehoben wird.

Einflufs von Neutralsalzen.

Eine der Weinsäure entgegengesetzte Wirkung üben die Neutralsalze aus, denn in Gegenwart von Ammonium-, Kalium- oder Natriumchlorid wird die Jodabscheidung wesentlich erhöht. In der folgenden Tabelle sind die Werte wiedergegeben, die unter den üblichen Versuchsbedingungen mit 10 ccm HCl und 0.5 g KJ in Gegenwart von 5 g des betreffenden Salzes erhalten wurden.

Tabelle 6.

	ohne Zusatz	NH_4Cl	NaCl	KCl
% Jod	29.3	78.1	69.9	66.7

Einflufs der Verdünnung.

Von welcher Bedeutung die Verdünnung bei der Reaktion ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche die mit 2 Mol. KJ und 50 ccm HCl in Gegenwart wechselnder Mengen von Wasser erhaltenen Werte angibt:

Tabelle 7.

Gesamtvolum	100	150	200	250	300	400 ccm
% Jod	95.5	62.3	41.6	18.4	8.4	—

Die Jodabscheidung geht also aufserordentlich mit der Verdünnung zurück, was besonders im letzten Versuche auffällt, wo die HCl-Konzentration immer noch 12.5 ccm in 100 ccm Gesamtvolumen beträgt und nur Spuren von Jod nachzuweisen sind.

Änderung der Antimonkonzentration.

Läfst man die Jodkalium-Salzsäurekonzentration, desgleichen Volumen und Temperatur konstant und ändert nur die Anfangskonzentration der Antimonsäure, so wird, in der Voraussetzung, dafs eine genügende Menge Jodkalium vorhanden ist, fast genau der gleiche Prozentsatz an Jod abgeschieden, d. h., die Jodmenge nimmt nahezu proportional der Antimonkonzentration zu. Bei den in der Tabelle enthaltenen Versuchen wurde 0.4 g KJ angewendet.

Tabelle 8.

HCl in ccm	Sb-Lösung in ccm	% Jod
15	10	56.2
15	20	55.7
20	10	88.0
20	20	87.1
20	40	86.7

Zeitliche Versuche.

Da die Reaktion innerhalb ganz kurzer Zeit zu Ende geht, war dieselbe zeitlich nicht zu verfolgen. Es liefs sich nur konstatieren,

dafs die Reaktion durch Temperaturerhöhung, Salzsäure und Neutralsalze beschleunigt, aber durch Weinsäure verzögert wird.

Umkehrung der Reaktion.

Handelt es sich bei dieser Reaktion wirklich um einen Gleichgewichtszustand, so müfste man auf dem umgekehrten Wege zu denselben Resultaten kommen, d. h., Antimonchlorür mufs bei Gegenwart von Salzsäure Jod aufnehmen, was der Versuch auch bestätigte. Hierzu diente eine Lösung von destilliertem $SbCl_3$, die im Liter 12 g desselben und 250 ccm luftfreier HCl enthielt. Die Lösung gab mit Jodkalium und Salzsäure kein freies Jod. Der Sb-Gehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung in Gegenwart von Weinsäure und Bicarbonat bestimmt. Die Versuchsanordnung sowie die Konzentrationsverhältnisse wurden ebenso wie bei der Antimonsäure gewählt. Zur Antimonchlorürlösung setzten wir die nach der Gleichung berechnete Menge Jod in Form von $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, ferner wechselnde Mengen von KJ und HCl, wobei selbstverständlich die zur Lösung des $SbCl_3$ verwendete HCl mit in Rechnung gezogen wurde. Auf diese Weise waren Werte zu erhalten, die mit den früheren direkt in Vergleich kommen konnten. Die Temperatur betrug 25° und nach Verlauf von 10 Minuten wurde das noch vorhandene freie Jod auf die gewöhnliche Weise titriert. Die folgende Tabelle enthält die für 10 ccm Sb-Lösung gefundenen Werte, ausgedrückt in Prozenten der aufzunehmenden Menge Jod.

Tabelle 9.

KJ	Jod	HCl 10	15	20	25	30	40 ccm
—	2 Mol.	88.1	65.9	37.8	17.7	7.2	0 % J
2 Mol. +	2 Mol.	82.8	54.4	20.2	3.5	0.0	
4 Mol. +	2 Mol.	76.7	42.5	12.9	0.0		
—	4 Mol.	73.2	45.3	4.5	0.3	0.0	

Diese Werte haben nun mit jenen bei der Antimonsäure erhaltenen wenig Übereinstimmung. Ohne weiteres sind sie aber auch nicht vergleichbar, denn mit der Jodlösung wird Kaliumjodid in die Lösung gebracht und ferner tritt das bei der Reaktion verschwindende Jod in der Lösung als Jodwasserstoff auf. Zieht man indessen diese beiden Faktoren mit in Betracht, dann ist Übereinstimmung vorhanden, d. h., das durch Antimonsäure ausgeschiedene Jod ist gleich dem, das durch Antimonoxyd unter gleichen Bedingungen aufgenommen wird. Legt man zugrunde, dafs mit

1000 ccm $^1/_{10}$-norm. J-Lösung 25 g KJ in die Flüssigkeit gelangen und rechnet das aufgenommene Jod in HJ um und drückt ferner beide Mengen zusammen in Molekülen aus, die auf 1 Atom Sb kommen, so ergibt sich ein Wert, der zwischen 5 und 3 Mol. KJ + HJ liegt. Z. B., es wurden 10 ccm $SbCl_3$-Lösung angewandt, die 0.0596 Sb enthalten und zum völligen Umsatz 9.92 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung gebrauchen. Die $SbCl_3$-Lösung wurde also mit 7.5 ccm HCl, insgesamt demnach mit 10 ccm, versetzt, dann mit 9.92 $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und Wasser auf 100 ccm verdünnt in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäfse. Nach Verlauf von 10 Minuten wurde der Überschufs von Jod rasch mit Thiosulfat zurücktitriert, wozu 1.18 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat genügten. Es waren demnach 8.74 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod oder 88.1 % Jod aufgenommen worden. In 100 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung sind nun 25 g KJ und in 9.92 ccm demnach 0.248 g. Ferner entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat 12.8 HJ und 8.74 ccm demnach 0.1118 HJ. Es waren demnach in der Flüssigkeit 0.248 g KJ und 0.1118 g HJ, bei einem Gehalt von 0.0596 g Sb. Hieraus würden sich für 1 Atom oder 120.2 g Sb 500.2 KJ und 225.6 HJ oder 3.01 Mol. KJ und 1.76 Mol. HJ berechnen. Der in Tabelle 9 für 10 ccm HCl und 2 Mol. Jod angegebene Wert mufs also demjenigen entsprechen, der bei Antimonsäure mit 10 ccm HCl und 4.77 Mol. KJ erhalten wird. Nach Tabelle 2 liefert nun die Antimonsäure in Gegenwart von 10 ccm HCl mit 4 Mol. KJ 8.96 % Jod und mit 6 Mol. KJ 14.3 % Jod, hieraus berechnet sich für 4.77 Mol. KJ der Wert 11.02 % Jod. Die Tabelle 9 für die Aufnahme von Jod durch $SbCl_3$-Lösung in Gegenwart von 10 ccm HCl ergibt 88.1 % aufgenommenes Jod oder 100—88.1 = 11.9 % unverbrauchtes Jod. Man sieht hieraus, dafs also die Werte gut übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind die unter anderen Bedingungen auf beiden Wegen gefundenen Werte zusammengestellt. Die Zahlen der 1. Vertikalreihe sind aus der Tabelle 2 über die Abhängigkeit der Jodmenge von der Kaliumjodidmenge durch Interpolation für die nach obigem Beispiel berechneten Jodkaliummengen erhalten worden. Die Werte der 2. Vertikalreihe enthalten die Prozente Jod, die von der $SbCl_3$-Lösung nicht aufgenommen wurden.

(S. Tabelle 10, S. 198.)

Man ersieht hieraus, dafs die gleichen Resultate auf 2 Wegen erhalten worden sind und dafs man es demnach mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun hat.

Tabelle 10.

KJ ⟶	4.77 Mol. −3.01 „		6.67 Mol. −5.01 „		8.54 Mol. −7.01 „	
HCl ↓	I	II	I	II	I	II
10 ccm	11.02	11 9	16.5	17.2	22.94	23.3
15	33.2	34.1	43.9	45.6	57.1	57.5
20	60.7	62.2	75.8	79.8	89.07	87.1
25	78.7	82.3	92.6	96.5		
30	89.3	92.8				

Der Reaktionsverlauf.

Die zwischen Antimonsäure und Jodwasserstoff sich abspielende Reaktion ist seither durch die Gleichung:

$$Sb_2O_5 + 4HJ \rightleftarrows Sb_2O_3 + 2H_2O + J_4 \qquad (I)$$

ausgedrückt worden, die auch genügt, wenn nur der Anfangs- und Endzustand der Reaktion seinen Ausdruck finden soll. Sie gibt indessen über den Verlauf der Reaktion keine Erklärung, die wir nunmehr an der Hand unseres Versuchsmateriales zu geben versuchen wollen. Die Gleichung (I) stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der abhängig wäre von der Konzentration der Antimonsäure und der Jodwasserstoffsäure. Es mufs sich demnach durch Erhöhung des einen oder des anderen Körpers die Jodmenge vergrösern. Durch die Erhöhung der HJ-Konzentration infolge eines gröfseren KJ-Zusatzes bei konstanter HCl-Menge wird ja auch eine vermehrte Jodabscheidung (Tabelle 2) erreicht. Wenn andererseits durch Vermehrung der HCl bei konstantem KJ-Gehalt ebenfalls mehr HJ gebildet würde, dann müfste in dem System noch ein zweites Gleichgewicht:

$$KJ + HCl \rightleftarrows KCl + HJ$$

von Einflufs auf den Effekt der Reaktion sein. Hiergegen spricht aber der Umstand, dafs die HCl schon von vornherein dem KJ gegenüber in solchem Überschufs vorhanden ist, der den Gleichgewichtszustand fast vollständig von links nach rechts verschiebt. Es kann deshalb eine Vermehrung der HCl eine grofse Wirkung in diesem Sinne nicht mehr äufsern. Weiterhin müfste beim Ersatz des KJ durch HJ eine gröfsere Jodmenge erreicht werden,

was aber der Versuch nicht bestätigt. Ferner ist die Zunahme der Jodmenge von der Vergrößerung der HCl-Menge in anderer Weise abhängig als von der KJ-Menge. Wenn durch beide dieselbe Wirkung, nämlich die Vermehrung des HJ, hervorgebracht würde, so müfste in beiden Fällen die Jodzunahme analog erfolgen. Schliefslich kann auch die HCl zum Teil durch ihre Salze ersetzt werden. Es müssen demnach bei der Reaktion noch andere Faktoren mitwirken. Da nun durch eine Vermehrung der HCl die abgeschiedene Jodmenge vergrößert wird, ohne dafs eine Vermehrung des HJ eingetreten ist, mufs der HCl noch eine andere Funktion zukommen und diese kann sich nur auf die Dissoziation erstrecken. Eine solche Wirkung der Salzsäure wird die H- und die Cl-Ionen beeinflussen. Im ersteren Falle wird die Dissoziation des HJ zurückgedrängt, im zweiten Falle wird die Dissoziation des Antimonpentachlorids, das zweifellos in der salzsauren Flüssigkeit angenommen werden mufs, behindert. Wenn die erstere Wirkung angenommen wird, dann könnte das Gleichgewicht (I) doch noch in Berücksichtigung gezogen werden, indessen nur mit der Einschränkung, dafs die nicht dissoziierte Jodwasserstoffsäure an der Reaktion teilnimmt. Aber gegen einen Reduktionsvorgang und für eine Ionenreaktion sprechen folgende Tatsachen. Wenn Antimonsäure und Jodwasserstoff das Gleichgewicht bildeten, dann mufs durch Vermehrung des letzteren mehr Jod abgeschieden werden, aber die Jodmenge kann nicht proportional der Jodkaliummenge oder gar noch mehr zunehmen, wie dies der Versuch ergeben hat. Desgleichen nimmt die Jodabscheidung fast proportional der Antimonsäure zu, aber nach der Gleichung (I) müfste auch hier die Zunahme an Jod weit geringer sein. Ferner wird das Antimonpentachlorid durch andere Reduktionsmittel gar nicht so leicht reduziert. Während Jodwasserstoff innerhalb kurzer Zeit die Antimonsäure reduzieren sollte, braucht hierzu die schweflige Säure bei Siedetemperatur mehrere Stunden. Dahingegen wird in Gegenwart von Bromkalium die Antimonsäure durch schweflige Säure nach kurzem Kochen reduziert. Hauptsächlich auch die grofse Reaktionsgeschwindigkeit läfst eine Ionenreaktion vermuten. Es bleibt demnach als Wirkung der Salzsäure nur die Annahme einer Beeinflussung der Dissoziation des Antimonpentachlorids übrig. Im nicht dissoziierten Zustande haben die fünfwertigen Antimonhalogenverbindungen das Bestreben, in die dreiwertigen überzugehen, denn $SbCl_5$ zerfällt beim Destillieren zum Teil in Trichlorid und Chlor,

$SbBr_5$ gibt schon leichter sein Brom ab, da bereits beim Kochen seiner wässerigen Lösung etwas Brom abgespaltet wird, SbJ_5 scheint überhaupt noch nicht rein bekannt zu sein, da es sofort in Trijodid und Jod zerfällt. Jetzt ist auch erklärlich, warum die Antimonsäure in salzsaurer Lösung durch schweflige Säure in Gegenwart von Bromkalium rascher reduziert wird, als ohne diesen Zusatz. Das Pentachlorid spaltet eben bei 100° nur minimale Mengen von Chlor ab unter Bildung eines Gleichgewichtes. Wird in diesem System das Chlor durch schweflige Säure weggenommen, dann tritt von neuem Zerfall ein; da es aber nur geringe Mengen von Chlor sind, so dauert die Reduktion sehr lange. In Gegenwart von Bromkalium entsteht wahrscheinlich zum Teil Pentabromid oder Chlorobromid, das bei 100° schon wesentlich mehr Brom abgibt und infolgedessen in weit kürzerer Zeit reduziert wird. In dem nicht dissoziierten $SbCl_5$ sind 2 Chloratome leichter beweglich und nicht so fest gebunden, sie werden daher aus KJ Jod verdrängen unter Bildung von Antimonchlorojodid. Während nun der schwach positive Komplex $SbCl_3$ noch das stark elektronegative Cl festzuhalten vermag, ist dies bei dem weniger elektronegativen J nicht mehr der Fall, d. h., die Verbindung $SbCl_3J_2$ zerfällt in $SbCl_3$ und J_2. Im ionisierten Zustande sind dagegen die fünfwertigen Antimonverbindungen beständiger und geeignete Umstände werden die Bildung derselben begünstigen. Die Reaktion läfst sich demnach im Sinne folgender Gleichungen zusammenfassen:

$$SbCl_5 \rightleftharpoons Sb + Cl_5$$

Gleichgewicht im dissoziierten Zustande,

$$SbCl_3.Cl_2 + 2\,KJ \rightleftharpoons SbCl_3J_2 + 2\,KCl$$

Gleichgewicht im nicht dissoziierten Zustande.

$$SbCl_3J_2 \rightleftharpoons SbCl_3 + J_2$$

An der Hand dieser Gleichungen sollen nun kurz die beobachteten Erscheinungen betrachtet werden.

Salzsäure wirkt auf das erste Gleichgewicht ein und drängt die Dissoziation zurück, wodurch das Gleichgewicht von rechts nach links verschoben wird, das zweite aber von links nach rechts. Jodkalium wirkt auf das zweite Gleichgewicht, denn durch Vermehrung desselben wird mehr von dem zerfallenden Chlorojodid gebildet, wodurch naturgemäfs auch das erste Gleichgewicht beeinflufst wird. Neutralsalze äufsern, wie die Salzsäure, die gleiche Wirkung auf

das erste Gleichgewicht. Die Verdünnung mit Wasser begünstigt die Dissoziation, wodurch das erste Gleichgewicht von links nach rechts, das zweite von rechts nach links verschoben wird. Die Rückbildung von $SbCl_5$ unter diesen Umständen ist leicht erklärlich, da im dissoziierten Zustande die Jodionen stärker sind als die Chlorionen. Durch Weinsäure werden komplexe Salze gebildet, die mit Jodkalium nicht im Sinne der Antimonsäure reagieren und deren Bildung erst durch erhöhten Zusatz von Salzsäure aufgehoben wird. Da der Dissoziationsgrad bei geringen Mengen von Antimonsäure wenig abhängig ist von der Konzentration, so kann die Jodabscheidung proportional der Antimonsäure zunehmen. Da ferner das zweite Gleichgewicht von links nach rechts bis zu ca. 95% vor sich geht, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, so kann die Jodabscheidung auch proportional der Jodkaliummenge zunehmen.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1908.

Die titrimetrische Bestimmung des Antimons.

Von

A. Kolb und R. Formhals.

Die Resultate unserer Untersuchung, über die wir in der vorausgehenden Mitteilung berichteten, lassen erkennen, dafs die Reaktion zwischen Antimonsäure und Kaliumjodid in Gegenwart von Salzsäure unter gewissen Bedingungen eine vollständige ist und demnach zu einer titrimetrischen Bestimmung sowohl der Antimonsäure als auch anderer Antimonverbindungen dienen kann. Bevor wir jedoch das Verfahren beschreiben, soll ein Wort zu der bereits zitierten Arbeit von L. A. Youtz[1] erwähnt werden, dessen Resultate wir in bezug auf die Ergebnisse unserer Untersuchung nachzuprüfen hatten. Als Ausgangsmaterial diente metallisches Antimon von Kahlbaum. Beim Auflösen wurde entweder nach der von Youtz angegebenen Methode verfahren, indem eine kleine Menge von 0.1—0.2 g in Salpeter-Salzsäure gelöst und dann auf 50 ccm Gesamtvolumen, d. h. bis zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure, eingedampft wurde, oder es wurde eine gröfsere Menge Antimon nach Henz[2] in Brom-Salzsäure gelöst und nach der Verdünnung auf ein bestimmtes Volum ein aliquoter Teil zur Bestimmung benutzt. Die letztere Methode bewährte sich sehr gut und ist der ersteren entschieden vorzuziehen, da hier die Bildung von Oxychloriden ausgeschlossen erscheint. Die Bedingungen, die Youtz angibt, sind folgende: 0.2—0.25 g Antimon werden in Salz-Salpetersäure oder Kaliumchlorat-Salzsäure oder beiden gelöst, die Lösung auf 50 ccm eingedampft und nach Zusatz von 15—20 ccm Salzsäure soweit mit Wasser verdünnt, dafs das Gesamtvolum 600 bis 700 ccm beträgt. Nach Zusatz von 3 g KJ soll alsdann das

[1] *Z. anorg. Chem.* **37**, 337.

[2] *Z. anorg. Chem.* **37**, 1.

ausgeschiedene Jod titriert werden. Nach unserer Ansicht ist die Menge des Antimons ohne Bedeutung, am bequemsten arbeitet man allerdings mit 0.1—0.15 g, weil dies einem Verbrauch von 20—25 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat entspricht. Aber warum ein Flüssigkeitsvolum von 600—700 ccm gewählt wurde, ist nicht einzusehen, da doch in einem solchen Quantum unmöglich eine genügend rasche Titration ausführbar ist. Die gleiche HCl-Konzentration konnte doch mit den restierenden 50 ccm bei entsprechend geringerer Verdünnung erreicht werden. Aber selbst die angegebene Salzsäure- und Jodkaliumkonzentration kann nach unseren Beobachtungen in der vorausgehenden Untersuchung nicht genügen, denn in 600—700 ccm der Lösung waren 50 ccm HCl von 20% und 15—20 ccm HCl von im besten Falle 38%, die zusammen 70 ccm HCl von 25% entsprechen, und ferner 3 g KJ enthalten. Auf 100 ccm kommen demnach 10—12 ccm HCl von 25% und ca. 0.5 g KJ. Nach unserer Tabelle 1 werden unter diesen Umständen nur 40—50% der theoretischen Jodmenge erhalten. Wenn Youtz trotzdem fast den theoretischen Endwert erreichte, so kann dies nur durch langsameres Titrieren bei dem grofsen Flüssigkeitsquantum erklärt werden, denn durch die ständige Wegnahme des Jods geht die Reaktion stets weiter und kann schliefslich auch zum Ende kommen. Ferner bemerkt Youtz, dafs aus einem konzentrierten Jodkalium-Salzsäuregemisch durch den atmosphärischen Sauerstoff Jod abgeschieden wird. Diese Menge ist indessen sehr gering und kann bei kurzer Einwirkungsdauer vernachlässigt werden. Hingegen steigt dieser Wert zu einer nicht mehr zu vernachlässigenden Höhe[1] an, sobald das fragliche Gemisch bereits freies Jod enthält, wefshalb wir auch stets luftfreie Lösungen verwendeten.

Versuchsbedingungen für die Titration der Antimonsäure.

Bei der Titration ist eigentlich nur auf eine genügende Salzsäure- und Jodkaliumkonzentration zu achten und es hat sich am besten eine solche von 20—25 ccm HCl, D 1.125, und 0.5—1.0 g KJ in 100 ccm Gesamtvolum ohne Rücksicht auf die Antimonsäuremenge bewährt. Sodann ist jedenfalls durch Einleiten von Kohlendioxyd die Salzsäure und das Wasser von atmosphärischem Sauerstoff zu befreien. Ferner ist es empfehlenswert, die Flasche, in der die Reaktion vor sich geht, mit Kohlendioxyd zu füllen.

[1] *Z. angew. Chem.* **17**, S. 1885.

Wir haben zur Lösung des Antimons zunächst die berechnete Menge HCl hinzugefügt, dann verdünnt, mit der nötigen Menge KJ versetzt und das freie Jod bestimmt, indem wir zunächst ohne Indikator und erst gegen das Ende in Gegenwart von Stärke titrierten.

I. Antimon wurde in Königswasser gelöst, auf 50 ccm verdampft, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt, mit 2—3 g KJ versetzt und nach 10 Minuten titriert.

Angew.: 0.1661 g Sb. Gef.: 0.1644 g Sb = 98.98 %.
„ 0.1182 g Sb. „ 0.1169 g Sb = 98.92 %.

Es ergaben sich also dieselben Werte, wie sie Youtz erhalten hat, d. h. ein Defizit von 1 %. Da wir nun bei unseren bisherigen Titrationen eine derartige Differenz nicht konstatierten, so konnte der Fehler nur in der Oxydationsmethode des Antimons zu suchen sein. Unsere Ansicht, dafs das Antimon in der erhaltenen Lösung nicht vollständig als Pentachlorid enthalten ist, erhielt eine gewisse Bestätigung durch folgende Beobachtung. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit Ammonsulfid und Ammoniak, dann löst sich das anfangs gefällte Antimonsulfid bis auf einen geringen grauen Niederschlag wieder auf. Der gleiche Niederschlag ist auch von Henz[1] beobachtet und für ein Oxysulfid erklärt worden. Dieser Körper ist in Salzsäure unlöslich, wird aber nach der Behandlung mit Ammonsulfid darin löslich. Der Niederschlag beweist aber, dafs sich in der Lösung wahrscheinlich Oxychloride befanden, die sich mit Jodkalium nicht umsetzten und so die Differenz von 1 % veranlafsten. Diese Verbindung tritt in den mit Bromsalzsäure bewirkten Lösungen des Antimons nicht auf. Die Bildung von Oxychloriden läfst sich auch direkt beobachten, wenn man die Königswasserlösung statt auf freier Flamme auf dem Wasserbade in einer Glasschale verdampft, wobei sich selbst in Gegenwart von viel Salzsäure ein an der Glaswand festhaftender Niederschlag absetzt, der indessen erst beim Trocknen der Schale sichtbar wird. Dieser Niederschlag löst sich nicht in konzentrierter Salzsäure, aber, wenn auch schwer, in konzentrierter Kalilauge. Hiermit war nun ein Weg angedeutet, um die Oxychloride bei der Reaktion auszuschalten. Das Verfahren bestand darin, dafs man nicht die Lösung direkt titrierte, sondern zuvor mit konzentrierter Kalilauge im Über-

[1] *Z. anorg. Chem.* **37**, 1.

schufs kochte, hierauf wieder ansäuerte und dann titrierte. In der Tat wurde das Resultat gebessert.

II. Auflösung des Antimons wie bei I. Die erhaltenen 50 ccm wurden etwas verdünnt, sodann mit 20—25 g KHO stark alkalisch gemacht und gekocht. Nach dem Erkalten wurde neutralisiert und weiter mit soviel Salzsäure versetzt, dafs nach dem Verdünnen mit Wasser auf 400—500 ccm die Menge derselben dem Verhältnis von 20 ccm konzentrierter HCl auf 100 ccm Flüssigkeit entsprach. Hierauf wurde 3 g Jodkalium zugefügt und titriert.

Angew.: 0.1621 g Sb. Gef.: 0.1616 g Sb = 99.68 %.
„ 0.1694 g Sb. „ 0.1688 g Sb = 99.62 %.

Es verblieb also immer noch eine Differenz von 0.3 %, die jedoch auf einen Gehalt der Lösung an Antimonoxyd zurückgeführt werden mufs, was sich aus einer Titration mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat ergab.

Ob nun dieser Oxydgehalt auf unvollständiger Oxydation oder einer Zersetzung beim Eindampfen beruht, sei hier unerörtert, wahrscheinlich liegt das letztere vor. Die völlige Oxydation konnte demnach am besten in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd erwartet werden, was der Versuch auch bestätigte.

III. Die Vorbereitung erfolgte wie bei II., nur wurde die alkalische Lösung noch mit 3 %igem Peroxyd erwärmt.

Angew.: 0.1610 g Sb. Gef.: 0.1610 g Sb = 100 %.
„ 0.2183 g Sb. „ 0.2185 g Sb = 100.1 %.

Somit war also der theoretische Wert erreicht. An den Youtzschen Versuchen ist nur die konstante Differenz von 1 % merkwürdig. Dieser Verlust ist nämlich tatsächlich nicht ganz so konstant. Wenn man allerdings immer unter denselben Versuchsbedingungen arbeitet, hält er sich ziemlich konstant. Ändert man jedoch die Versuchsbedingungen, indem man z. B. mehrmals die Lösung mit Salzsäure eindampft, dann liefs sich der Verlust zwar verringern, aber nicht aufheben, denn er betrug immer noch 0.8 %. Andererseits hatten wir bei dieser Arbeitsweise auch zuweilen, je nach der Art des Eindampfens, gröfsere Verluste bis zu 2 und 3 %, die durch eine weitergehende Zersetzung des Pentachlorids in Oxychlorid bei dem wiederholten Eindampfen veranlafst waren. Letzteres trat dann in Form eines weifsen Niederschlages auf.

Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure.

In saurer Flüssigkeit liefs sich nach dem Vorausgehenden eine glatte Oxydation nicht erreichen, wir benutzten deshalb das Wasserstoffsuperoxyd, das der eine von uns bereits früher zu gleichem Zweck[1] anwandte. Hierbei ist in erster Linie notwendig, dafs die Lösung stark alkalisch ist, da saure Antimonlösungen meist Oxyverbindungen enthalten, die sich mit Kalilauge schwer umsetzen und sich auf diese Weise der Oxydation entziehen. Um nun das Antimon auf diese Weise zu bestimmen, gibt man die Lösung desselben, die natürlich keine Substanzen enthalten darf, welche Jod abzuscheiden vermögen, wie z. B. Nitrate, ferner auch keine Ammonsalze, weil dieselben z. T. in Nitrat und Nitrit verwandelt werden, in einem Erlenmeyerkolben, und setzt nun soviel Kaliumhydroxyd zu, dafs auf 100 ccm Flüssigkeit etwa 4 g KHO im Überschufs kommen. Zu dieser alkalischen Lösung fügt man genügend 3—5 %iges Peroxyd und erhitzt zum Sieden, wobei ein Umschütteln nicht ratsam ist, da sonst leicht Überschäumen eintritt. Ist der Überschufs an Peroxyd zerstört, was leicht am Aufhören der Gasentwickelung zu beobachten ist, kocht man noch kurze Zeit. Sind grofse Mengen von Trioxyd zu oxydieren, dann ist es zweckmäfsig nach kurzem Abkühlen nochmals mit Peroxyd zu behandeln. Die oxydierte Lösung wird dann mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volum verdünnt. An Stelle von Peroxyd läfst sich zwar auch Natriumperoxyd verwenden, ohne damit aber einen Vorteil zu erreichen. Liegt das Antimon, wie z. B. bei Trennungen, als Sulfid vor, so läfst sich auch das gleiche Verfahren mit einer kleinen Modifikation anwenden. Man sammelt das Sulfid auf einem gehärteten Filter, spült denselben nach dem Durchstofsen des Filters in einen grofsen Erlenmeyerkolben und löst die letzten Reste auf dem Filter mit etwas verdünnter Kalilauge. Der gesamte Niederschlag wird jetzt mit verdünnter, etwa $^1/_{10}$ norm.-Kalilauge gelöst und nach schwachem Erwärmen so lange mit Peroxyd versetzt, bis die anfangs gelbwerdende Lösung wieder farblos geworden ist und nach erneutem Zusatz farblos bleibt. Jetzt wird die Flüssigkeit aufgekocht. Nach kurzem Abkühlen fügt man auf je 100 ccm Flüssigkeit etwa 4 g KHO hinzu und behandelt nochmals mit etwas Peroxyd. Hierauf läfst man abkühlen und verdünnt auf ein bestimmtes Volum. Verwendet man keine gehärteten Filter, dann

[1] *Z. angew. Chem.* **16**, 1034.

lösen sich in der heifsen Lauge einige Papierfasern, die sich später beim Abkühlen wieder ausscheiden und die Flüssigkeit trüben. Das geschilderte Verfahren der doppelten Oxydation in verdünnt alkalischer und konzentriert alkalischer Lösung hat sich aus unseren Beobachtungen ergeben. Oxydiert man nämlich das Sulfid sofort in stark alkalischer Lösung, so erhält man nur 70—80% Sb, wahrscheinlich infolge ungenügender Oxydation des Schwefels. Oxydiert man nur in schwach alkalischer Lösung, dann erhält man nur 98—99% Sb, wahrscheinlich infolge ungenügender Zersetzung der Oxysulfide.

Zur Titration der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Antimonsäurelösung verfährt man am besten wie folgt: In eine mit Kohlendioxyd gefüllte Stöpselflasche mifst man die Lösung der Antimonsäure und fügt hierzu auf einmal soviel luftfreie Salzsäure, D 1.125, dafs in 100 ccm Flüssigkeit 20 ccm der Säure enthalten sind. Wenn die Antimonsäurelösung alkalisch ist, dann mufs dem Alkaligehalt entsprechend mehr Säure zugefügt werden. Man erhält sofort oder nach wenigen Minuten eine klare Lösung, zu der man soviel Kaliumjodid hinzufügt, dafs in 100 ccm Flüfsigkeit etwa 1 bis 1.5 g enthalten sind. Nach Verlauf von 10 Minuten titriert man mit Thiosulfat zunächst bis zur Gelbfärbung und dann in Gegenwart einer Auflösung von löslicher Stärke zu Ende. Aus dem Verbrauch an Thiosulfat wird das Antimon nach der Formel: 1000 ccm $^1/_{10}$norm.-Thiosulfat = 6.01 g Sb berechnet.

Analyse: Metallisches Antimon, Kahlbaum, wurde in Königswasser oder Bromsalzsäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure oder des Broms eingedampft und dann auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Ein abgemessener Teil dieser Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid in oben erwähnter Weise zu Antimonsäure oxydiert und letztere mit Jodkalium und Salzsäure zersetzt.

Angew.: 0.2183 g Sb. Gef.: 0.2182 g Sb = 99.95%.
„ 0.1846 g Sb. „ 0.1844 g Sb = 99.89%.

Analyse von Brechweinstein:

Gewichtsanalytisch, gefunden: 36.87% Sb.

Durch Titration mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat, gefunden: 36.96% Sb.

Als Sulfid gefällt, letzteres mit H_2O_2 oxydiert und die erhaltene Antimonsäure bestimmt, gefunden: 36.89% Sb.

Die maſsanalytische Bestimmung der Antimonsäure auf dem angegebenen Wege bietet demnach, wie aus den Analysen ersichtlich, keine Schwierigkeit. Zum Schluſs seien nochmals kurz die einzelnen Operationen hierzu erwähnt, wobei der denkbar weiteste Weg eingehalten werden soll:

1. Lösen des Antimons oder seiner Verbindungen in Königswasser oder Bromsalzsäure und Verdampfen der Salpetersäure oder des Broms.

2. Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volum und in einem Teil der Lösung des Antimon mit Schwefelwasserstoff fällen, eventuell mit Ammonsulfid trennen.

3. Lösen des Antimonsulfids in verdünnter Kalilauge.

4. Oxydation des Sulfids in schwach alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd.

5. Nochmalige Oxydation in stark alkalischer Flüssigkeit.

6. Ansäuern der Lösung mit soviel Salzsäure, daſs in 100 ccm Flüssigkeit ca. 20 ccm freie Salzsäure enthalten sind.

7. Zusatz von 1—1.5 g Kaliumjodid für je 100 ccm Flüssigkeit.

8. Titrieren des abgeschiedenen Jods.

9. Anwendung luftfreien Wassers und ebensolcher Salzsäure.

Selbstredend läſst sich diese Reihe von Operationen verkürzen, wenn die Voraussetzungen günstiger sind.

Darmstadt, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1908.

Der Dampfdruck des Schwefels bei niederen Temperaturen.

Von

Otto Ruff und Hugo Graf.

Hippolyt Grüner hat in der Zeitschrift für anorganische Chemie (Band 56, S. 145) eine Reihe von Dampfdruckwerten für Schwefel zwischen 50 und 120° mitgeteilt, die er auf dynamischem Wege unter Verwendung von Wasserstoff bzw. Kohlensäure oder Luft als indifferente Gase ermittelte. Die Zahlen weichen so erheblich von denjenigen ab, die wir wohl ziemlich gleichzeitig nach einem ähnlichen Verfahren bestimmten und in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1] mitgeteilt haben, dafs uns eine Kritik der beiderseitigen Zahlen erforderlich erscheint; sie zu ergänzen haben wir noch einige weitere Dampfdruckbestimmungen, und zwar bei 50° und bei 0° ausgeführt, wobei wir zur möglichst vollkommenen Kondensation des Schwefeldampfes das indifferente Gas bis auf minus 185° abkühlten.

Die Dampfdruckwerte von Grüner sind durchweg niedriger als die unseren, und zwar bei 80° um etwa 60%, bei 100° um etwa 15% und bei 110° um etwa 20%. Die Ursachen dieser Differenzen sind in der Verschiedenheit der Apparatur und Einzelheiten der Arbeitsweise begründet, wie sich durch einen Vergleich beider leicht ergibt.

Die Sättigung des indifferenten Gases erreichten wir durch Hindurchleiten desselben durch sieben mit Schwefel gefüllte Waschflaschen, an deren letzte sich noch im Inneren des Bades das Zuleitungsrohr zu der Vorlage, in der der Schwefeldampf wieder niedergeschlagen werden sollte, anschlofs. Grüner verwandte ein einziges mit Schwefel gefülltes U-Rohr, an das anscheinend erst aufserhalb des Bades das Kondensationsrohr angesetzt war. Wir hatten zu

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 4199.

Anfang unserer Versuche bei ähnlicher Anordnung der Apparate in dem kurzen Stück des aus dem Bade herausragenden Rohres der Sättigungsapparatur Ansätze von Schwefel beobachtet und uns durch dieses veranlafst gesehen, unsere Kondensation noch innerhalb des Bades an den Sättigungsapparat anzuschliefsen.

Die Kondensation des Schwefeldampfes aus dem damit gesättigten indifferenten Gas bewerkstelligte GRÜNER an den kalten Wänden eines 20 bis 25 cm langen und 1.5 cm weiten geraden Rohres, welches in seinem wärmsten Teil 40° und in seinem kälteren 30° warm war und bestimmte dessen Menge, indem er den kondensierten Schwefel aus dem Rohr durch Erhitzen entfernte und das Rohr selbst wieder zurückwog. Wir fingen den Schwefel in einer dauernd auf 0° gekühlten Vorlage von 150 ccm Inhalt auf, in welche das Gas durch ein 25 cm langes Einlafsrohr eintrat, um aus deren Grund durch ein 20 cm langes Rohr wieder auszutreten. Auch bestimmten wir die niedergeschlagene Schwefelmenge nicht durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, sondern durch Oxydation des Schwefels mit Bromwasser und Wiegen als Bariumsulfat.

Wenn man bedenkt, wie schwer es ist, sehr geringe Mengen selbst fester Verunreinigungen aus Gasströmen vollständig niederzuschlagen, und dafs dieses nur dann gelingt, wenn man die Geschwindigkeit des Gasstromes vorübergehend stark verlangsamt oder indem man durch Hinzubringen fremder leicht kondensierbarer Gase in gröfseren Mengen wie z. B. Wasserdampf und Verdichten dieser die Verunreinigung mit niederreifst, so leuchtet es ohne weiteres ein, dafs bei dem Verfahren GRÜNERS die aus dem Gasstrom wirklich niedergeschlagenen Schwefelmengen unter allen Umständen kleiner sein mufsten, als bei dem unseren, um so kleiner, je geringer die überhaupt kondensierbaren Schwefelmengen waren oder auch, je geringer die Temperaturunterschiede des Dampfes und des Auslafsrohres waren, in dem der Schwefeldampf kondensiert werden sollte.

Wenn daher GRÜNER annimmt, dafs die möglichen Schwefelverluste bei seiner Arbeitsweise nicht gröfser sein konnten, als dem Dampfdruck des Schwefels bei 30 bis 40° entspricht, den er auf 0.00001 mm schätzt, so ist dieses keinesfalls ganz richtig. Aber auch der Dampfdruck selbst für diese Temperatur ist in dieser Gröfse noch unrichtig angenommen, wie unsere eigenen nachstehend beschriebenen Dampfdruckbestimmungen zeigen; aus denselben läfst sich extrapolieren, dafs dieser Druck etwa 13 mal gröfser ist.

Für unsere neuen Dampfdruckbestimmungen bei 49.7 und 0° fand

der von uns früher beschriebene Apparat (l. c.) wieder Verwendung; als indifferentes Gas gebrauchten wir diesmal Wasserstoff; das mit Schwefeldampf gesättigte Gas wurde aber nicht blofs, wie bei den früheren Versuchen, in einer einzigen in Eis gekühlten Vorlage von der obenbeschriebenen Form kondensiert, sondern noch aufserdem in einer dahinter geschalteten ebensolchen, die sich in flüssiger Luft befand.

Der Wasserdampf wurde aus geaichten Gasometern in gemessener Menge entnommen, getrocknet und nach dem Austreten aus der Apparatur in einer Versuchsgasuhr erneut gemessen. Der Barometerstand wurde, wie bei den früheren Versuchen, durch ein Registrierbarometer dauernd aufgezeichnet. Das gemessene Gasvolum wurde unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehaltes, seiner Temperatur und seines Druckes auf 0^0 und 760 mm Barometerstand reduziert.

Der in den beiden Vorlagen verdichtete Schwefel wurde in jeder Vorlage gesondert bestimmt.

Die ermittelten Zahlen folgen nachstehend:

Tabelle 1.

1 t in ^{0}	2 B in mm	3 Versuchs-dauer in Stdn.	4 v in g	5 H_2 in g	6 H_2 in Mol.	7 S in g	8 S_s in Mol.	9 $p \cdot S_s$ in mm
49.7	760.3	ca. 265	0.08	20.697	10.349	0.00118	0.00000461	0.00034
49.7	751	ca. 260	0.08	20.362	10.181	0.00130	0.00000508	0.000375
0	760.3	ca. 265	0.08	20.697	10.349	0.00047	0.00000184	0.000135
0	751	ca. 260	0.08	20.362	10.181	0.00046	0.00000181	0.000132

Hier ist t die Versuchstemperatur, B der mittlere Barometerstand während des Versuches, v die Gasgeschwindigkeit (ausgedrückt in der pro Stunde durch die Apparatur gegangenen Gasmenge in Grammen); die Spalten 5 und 6 enthalten die übergegangenen Wasserstoffmengen in Gramm und Molen, 7 und 8 die übergegangenen Schwefelmengen in Gramm und Molen, und zwar für 49.7^0 aus beiden Vorlagen zusammen bestimmt, für 0^0 nur aus der zweiten Vorlage, und 9 den aus 6 und 8 berechneten Patrialdruck des Schwefels in Millimetern.

Die für 0^0 gegebenen Werte sind nun aber mit den für 50^0 und mehr von uns ermittelten Werten nicht ohne weiteres vergleichbar; denn der in der flüssigen Luft niedergeschlagene Schwefeldampf entstammte nicht einem bei 0^0 mit Schwefeldampf gesättigten

Gasgemisch, sondern einem bei 50° gesättigten, das vorübergehend (ca. 7 bis 10 Min. lang) auf 0° abgekühlt worden war; die Werte enthalten also auch noch all denjenigen Schwefel, der in dieser Zeit nicht niedergeschlagen worden war.[1]

Unsere früher mitgeteilten Werte bis 100° sind nun um den jetzt für 0° mitgeteilten Betrag, d. h. 0.00013 mm, zu erhöhen. Wir geben die so geänderten zum Teil neu berechneten Werte in nachstehender Tabelle wieder, die in den von MATTHIES[2] ermittelten Zahlen von 241 bis 379.4°, in den von BODENSTEIN[3] ermittelten von 374 bis 444.53° und den von REGNAULT[4] mitgeteilten von 450 bis 570° befriedigende Ergänzung finden.

Tabelle 2.

Dampfdruck des Schwefels zwischen 50 und 210°.

t in °	$p \cdot S_8$ in mm	t in °	$p \cdot S_8$ in mm
49.7	0.00034	132.2	0.079
78.3	0.0023	133.1	0.088
89	0.0057	141	0.131
99.3	0.0089	147	0.192
104	0.0115	157	0.332
110.8	0.0200	162	0.403
114.5	0.0285	172	0.629
123.8	0.0535	189.5	1.38
131.9	0.081	211.3	3.14

[1] Es ist dieses der weitaus gröfsere Teil, da eine Schätzung des wirklichen Dampfdrucks des Schwefels bei 0° aus unseren anderen Zahlen zu einem Druck von höchstens 0.000015 mm führt.

[2] *Physik. Zeitschr.* **7**, 395. Die Werte von MATTHIES unter 240° sind nicht mehr genau (siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 4200).

[3] *Mem. de l'Acad.* **26**, 339.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 118.

Danzig-Langfuhr, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1908.

Umwandlungskonzentrationen I.

Von

F. Wirth.

Mit 4 Figuren im Text.

1. Allgemeiner Teil.

Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure.

§ 1. Behandelt man ein Oxalat mit Schwefelsäure und verstärkt allmählich die Konzentration der Säure, so gelangt man zu einem Punkte, bei dem die Lösung in bezug auf Sulfat, welches sich bei der Zersetzung und Lösung des Oxalats in der Säure bildet, gesättigt ist, so dafs sich bei weiterer Einwirkung der Säure der Bodenkörper ändert und in Sulfat übergeht. Besitzt die Lösung einen hinreichend hohen Gehalt an freier Säure und ist nur wenig festes Oxalat als Bodenkörper vorhanden, so wird dieses ganz in Sulfat verwandelt. Die Umwandlung ist eine vollkommene und es tritt Gleichgewicht zwischen dem neugebildeten Bodenkörper, dem Sulfat und der überstehenden Flüssigkeit, welche aus Schwefelsäure, Oxalsäure und gelöstem Sulfat besteht, ein. Man kann die Umwandlung jedoch auch so leiten, dafs Sulfat und Oxalat gleichzeitig als Bodenkörper bestehen können.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Umwandlungskonzentrationen, bei welchen sich Oxalate mit ihren Sulfaten im Gleichgewicht befinden und zwar wurden vorläufig die Umwandlungspunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmt, ohne Rücksicht darauf, welchen Einflufs Druck und Temperatur darauf ausüben. Da es sich bei diesen Umwandlungen um sogenannte „kondensierte Systeme“ handelt, ist es gleichgültig, bei welchem Drucke es behandelt wird, während eine Temperaturänderung selbstverständlich auch die Umwandlungspunkte verändert.

Zur Bestimmung und Charakterisierung der Umwandlungspunkte wurden Löslichkeitsversuche angestellt, weil man durch Feststellungen der Löslichkeiten ein klares Bild des ganzen Systems bekommt.

Bevor die speziellen experimentellen Beobachtungen über das Verhalten von Lanthanoxalat Schwefelsäure gegenüber angegeben werden, dürfte eine allgemeine Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse nach dem GIBBSschen Phasengesetz am Platze sein.

§ 2. Behandelt man das System:

$$R^{II}(COO)_2 + H_2SO_4 = R^{II}SO_4 + (COOH)_2$$

für ein zweiwertiges Metall, so kann man zwei typische Fälle unterscheiden, je nachdem Oxalsäure als feste Phase und in der Lösung auftritt, oder sich nur in der flüssigen Phase des Systems vorfindet. Im folgenden ist nun auseinandergesetzt, welchen Einflufs das Vorhandensein und Fehlen der Oxalsäure als feste Phase auf die Bestimmung des Umwandlungspunktes und auf die Gleichgewichtsverhältnisse ausübt und wann dieser Körper überhaupt als feste Phase auftreten kann. Zunächst eine kurze Übersicht der möglichen Komponenten, Phasen und Freiheiten nach der Phasenregel und eine Diskutierung dieser Ergebnisse.

§ 3. System ohne Oxalsäure als Bodenkörper.

1. Das System hat an einem beliebigen Punkte (den Umwandlungspunkt ausgenommen) zwei Komponenten, nämlich Sulfat bzw. Oxalat und SO_3 bzw. C_2O_3. Ebenso hat es auch nur zwei Phasen, eine feste und die flüssige.

Nach der Phasenregel $F = n + 2 - r$ besitzt das System also drei Freiheiten:

a) Temperatur.
b) Konzentration von SO_3.
c) Konzentration von C_2O_3.

Dafs das System mit der Temperatur Änderungen erleidet, bedarf keiner weiteren Begründung; ferner kann das System bestehen bei einer Reihe von „SO_3"-Konzentrationen mit festgelegtem Oxalsäuregehalt und ebenso bei einer Reihe von Oxalsäurekonzentrationen bei festgelegtem Schwefelsäuregehalt. Wie später gezeigt werden soll, gibt es zwei Grenzkurven, zwischen denen die angegebene Konzentration variiert werden kann. Die Löslichkeitspunkte liegen in einer Ebene.

2. Das System hat beim Umwandlungspunkt drei Komponenten, Sulfat, Oxalat, SO_3 bzw. C_2O_3 und drei Phasen, nämlich zwei feste

und die flüssige Phase. Infolgedessen besitzt das System in diesem Falle nur zwei Freiheiten, einmal die Temperatur und dann die Konzentration von SO_3, wenn der Oxalsäuregehalt nicht festgelegt wird. Das System hat also, isotherm betrachtet, mehrere Umwandlungspunkte, die jedoch alle auf einer Kurve liegen müssen, da bei einem bestimmten Schwefelsäuregehalt der Gehalt an Oxalsäure festgelegt ist und somit die Zusammensetzung der flüssigen Phase eindeutig bestimmt ist.

Tritt Oxalsäure im System nicht als Bodenkörper auf, so ist auch kein wahres heterogenes Gleichgewicht vorhanden, da zu Erreichung eines solchen nach den Untersuchungen von Gibbs die Zahl der Phasen diejenige der Komponenten um eine Einheit übertreffen mufs. Infolgedessen kann der Umwandlungspunkt auch nur von einer Seite erreicht werden, was sich auch experimentell bestätigen läfst.

§ 4. Das System mit Oxalsäure als Bodenkörper.

1. Das System besitzt an einem beliebigen Punkte (den Umwandlungspunkt wieder ausgenommen) drei Komponenten, nämlich Oxalat bzw. Sulfat, SO_3 und C_2O_3. Ferner besitzt es drei Phasen, zwei feste und die flüssige Phase. Nach der Phasenregel ist das System also divariant. Bei isothermer Behandlung kann der Gehalt an SO_3-Ionen variiert werden, jedoch liegt dann der Oxalsäuregehalt fest. Zu einer SO_3-Konzentration gehört nur eine einzige Oxalsäurekonzentration; die Löslichkeitspunkte liegen alle in einer Kurve und nicht in einer Ebene.

2. Beim Umwandlungspunkte zählt das System ebenfalls drei Komponenten, nämlich Sulfat bzw. Oxalat, Schwefelsäure und Oxalsäure. Oxalat und Sulfat zählen zusammen nur als eine Komponente, weil sich die beiden Salze beim Umwandlungspunkte vertreten können und weil Sulfat nicht selbständig auftritt, sondern sich aus dem höheren „SO_4"-Gehalt der Säure berechnen läfst.[1] Das Nähere über diesen Vorgang soll jedoch erst weiter unten angegeben werden. Da ferner das System drei feste und die flüssige Phase besitzt, so hat es nach der Phasenregel nur eine Freiheit und dies

[1] Will man von der anderen Seite den U. P. erreichen, hat also anfangs Sulfat und Oxalsäure als Bodenkörper, so tritt umgekehrt Oxalat nicht in beliebiger Menge auf, sondern genau in einer der gelösten Oxalsäure entsprechenden Menge. Diese ist wieder abhängig von oer „SO_3"-Konzentration.

ist die Temperatur. Es liegt in diesem Falle ein monovariantes System vor und es herrscht bei diesem Umwandlungspunkte ein „vollständig heterogenes Gleichgewicht", da n-Komponenten zu $n + 1$-Phasen zusammentreten.[1] Man kann den Umwandlungspunkt aus diesem Grunde von beiden Seiten her erreichen, er ist ein Tripelpunkt, denn in ihm hat die Umwandlungskurve, die Löslichkeitskurve von Oxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure sowie die Löslichkeitskurve Sulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure ihren Schnittpunkt.

§ 5. Bestimmung der Umwandlungspunkte bei Abwesenheit von Oxalsäure als fester Phase.

Ist das Oxalat in der Säure schwer löslich und besitzt das entstehende Sulfat eine verhältnismäfsig geringe Löslichkeit, dann wird bei der Übergangskonzentration Oxalsäure nicht als Bodenkörper auftreten können, wenn man das Oxalat mit immer stärkerer Schwefelsäure behandelt. Bei diesen analytischen Verhältnissen, welche man vorzugsweise bei den seltenen Erden sowie bei Elementen, welche den Erden nahestehen, antrifft, wird die Löslichkeitskurve der Oxalsäure nicht überschritten und das gelöste Salz kann die Löslichkeit der Oxalsäure nicht soweit herabdrücken, dafs dieselbe als Bodenkörper auftritt. Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte, welche nach dem in § 3 Angegebenen auf einer Kurve liegen, gibt man zu festem Oxalat Schwefelsäure, welche einen so hohen SO_3-Gehalt besitzt, dafs das Oxalat in der Säure nicht mehr Bodenkörper bilden kann. Zuerst wird die Schwefelsäure sich mit dem gelösten Oxalat übersättigen und zwar wird sie an Sulfat übersättigt sein. Indem sich dieses langsam abscheidet, wird die Flüssigkeit an SO_3-Ionen ärmer und die Zersetzung des Oxalats und die Abscheidung des Sulfats wird solange vor sich gehen, bis beide Körper mit der überstehenden Flüssigkeit im Gleichgewicht sind. Indem man die Stärke der Schwefelsäure variiert, bekommt man die sämtlichen Umwandlungspunkte. Sie alle liegen auf einer Kurve und diese Kurve hat zwei Grenzwerte. Der eine der beiden Grenzpunkte ist schwer auf direktem Wege zu bestimmen. Es ist dies der Punkt, an dem das Oxalat eben in Sulfat umgewandelt wird; in der Lösung darf nur soviel Oxalsäure vorhanden sein, als

[1] Siehe Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. 1. Heft. 1907, S. 29.

dem gelösten Oxalat entspricht. Man wird ihn zweckmäfsig als Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in Schwefelsäure mit der Umwandlungskurve ermitteln. Der andere Grenzwert ist der Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat bei Gegenwart von fester Oxalsäure. Seine Bestimmung soll im folgenden Abschnitt behandelt werden.

§ 6. Bestimmung des Umwandlungspunktes bei Anwesenheit von Oxalsäure als feste Phase.

Oxalsäure wird immer dann als Bodenkörper im System auftreten, wenn das Oxalat so leicht löslich in Schwefelsäure ist, dafs die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in Schwefelsäure vor der Umwandlung überschritten wird. Da diese Löslichkeit, wie wir unten sehen werden, mit steigender Konzentration der Säuren abnimmt, so wird die Möglichkeit dieses Schnittpunktes immer gröfser, je höher die Umwandlungskonzentration liegt. Dies ist z. B. der Fall bei der Umwandlung von Manganoxalat in Sulfat. Die Löslichkeitskurve von dem Oxalat in Schwefelsäure trifft noch vor der Umwandlung mit der Kurve: Manganoxalat, Schwefelsäure und gesättigte Oxalsäure zusammen und der Schnittpunkt dieser vereinigten Kurven mit der Löslichkeitskurve: Mangansulfat, Schwefelsäure und gesättigte Oxalsäure gibt die Umwandlungskonzentration.

Seine Bestimmung ist daher auch ziemlich einfach. Man ermittelt die ungefähre Umwandlungskonzentration[1] und gibt nun zu einer etwas konzentrierteren Säure soviel festes Oxalat, dafs es auch nach Einstellung der Umwandlungskonzentration als Bodenkörper vorhanden ist. Selbstverständlich kann man, um eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtes zu erreichen, festes Sulfat und feste Oxalsäure zur Lösung geben, doch ist die Zugabe von Sulfat und Oxalsäure nicht notwendig, nur zweckmäfsig. Der Vorgang, welcher sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtes abspielt, ist folgender. Die Schwefelsäure wird solange lösend auf das Oxalat einwirken, bis die Umwandlungskonzentration, bei der sich die drei festen Körper mit der Lösung im Gleichgewicht befinden, erreicht ist, vorausgesetzt, dafs genügend Oxalat als Bodenkörper vorhanden ist. Dabei wird sich die Lösung mit den Reaktionsprodukten allmählich

[1] Dies geschieht mit wenig Säure im Reagensrohr, die Reaktionsprodukte prüft man dann unter einem Mikroskop auf ihre Beschaffenheit.

sättigen und bei weiterer Einwirkung der Säure scheidet sich Sulfat und Oxalsäure ab.[1] Nach der Phasenregel ist die Zusammensetzung der überstehenden Flüssigkeit bei der Übergangskonzentration nur von der Temperatur abhängig und man mufs daher bei isothermer Behandlung des Systems zu vollständig gleich zusammengesetzten Lösungen gelangen, unabhängig davon, welche Konzentration die angewandte Schwefelsäure besitzt, wenn sie nur überhaupt an „SO_4"-Ionen reicher war, als zur Umwandlung nötig ist. Und dies ist auch der Fall.

Zwar wird um so mehr Oxalat in Aktion treten müssen, um den „SO_4"-Gehalt der Säure herabzudrücken, je konzentrierter dieselbe anfangs war, allein die Reaktionsprodukte des Oxalats mit der Säure, Sulfat und Oxalsäure sind bereits als feste Körper im System vorhanden und können deshalb das Gleichgewicht nicht stören, da dieses nach dem Phasengesetz von der Menge der einzelnen Phasen unabhängig ist.

Es gelingt demnach in diesem Falle leicht, den Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat zu finden, und zur Kontrolle empfiehlt es sich, von der anderen Seite ebenfalls die Übergangskonzentration zu bestimmen, indem man auch die Löslichkeit des Sulfates in Schwefelsäure, welche mit Oxalsäure gesättigt ist, bestimmt. Der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven gibt dann ebenfalls die Zusammensetzung der Lösung bei der Umwandlung an.

§ 7. Um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, ob Oxalsäure bei der Umwandlung als feste Phase auftritt, erschien es zweckmäfsig, zunächst die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in Schwefelsäure zu bestimmen. Für die vorliegende Arbeit, welche sich nur mit Lanthan beschäftigt, hätte sich freilich diese Bestimmung erübrigt, da ich aber die Umwandlungen von Oxalaten anderer Erden und solcher Elemente, die analytisch oder ihrem Vorkommen nach den seltenen Erden nahestehen, bearbeiten will, rechtfertigt sich die Angabe der erhaltenen Resultate auch an dieser Stelle.

§ 8. Zunächst möchte ich noch angeben, auf welche Weise die Versuche ausgeführt wurden. 50—60 ccm der Flüssigkeit wurden mit genügend feingepulvertem Bodenkörper 8—10 Stunden geschüttelt, die Versuchsdauer bei Versuchen über den Umwandlungspunkt war natürlich weit höher bemessen und betrug bis zu einer Woche. Die Gefäfse

[1] Es bilden sich jedoch nach meiner Beobachtung sehr leicht übersättigte Lösungen und die Einstellung des Gleichgewichtes nimmt geraume Zeit in Anspruch.

wurde in einem grofsen 500 l fassenden Thermostaten geschüttelt, die Temperatur betrug 25° und konnte bis zu $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten werden. Nachdem man hinreichend lange Zeit absetzen liefs, wurde die Flüssigkeit mit einer Filtrationspipette abgenommen und unmittelbar darauf die Bestimmungen vorgenommen.

§ 9. Nachstehende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Oxalsäure in Schwefelsäure bei 25°.

Nr. des Versuches	I Versuchsanordnung	II In 100 g Flüssigkeit sind enthalten: SO_3 g	II $(COOH)_2$ g	III In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten: g-Mol SO_3	III g-Mol $(COOH)_2$	IV Im Liter sind enthalten: g-Mol SO_3	IV g-Mol $(COOH)_2$	V Spez. Gew.
1	feste Oxals. und Wasser	—	10.23	—	1.134	—	1.19	1.047
2	H_2SO_4 $^1/_1$ *n*	2.98	8.03	0.367	0.892	0.39	0.95	1.064
3	H_2SO_4 2.39 *n*	7.30	6.02	0.91	0.668	1.04	0.735	1.14
4	H_2SO_4 4.36 *n*	12.57	4.26	1.57	0.472	1.8	0.543	1.146
5	H_2SO_4 4.85 *n*	14	3.92	1.75	0.432	2.02	0.49	1.157
6	H_2SO_4 5.67 *n*	16.44	3.51	2.05	0.39	2.375	0.46	1.177
7	H_2SO_4 6.45 *n*	17.84	3.12	2.23	0.346	2.72	0.445	1.22
8	H_2SO_4 8.9 *n*	25.92	2.37	3.24	0.263	4.15	0.337	1.28

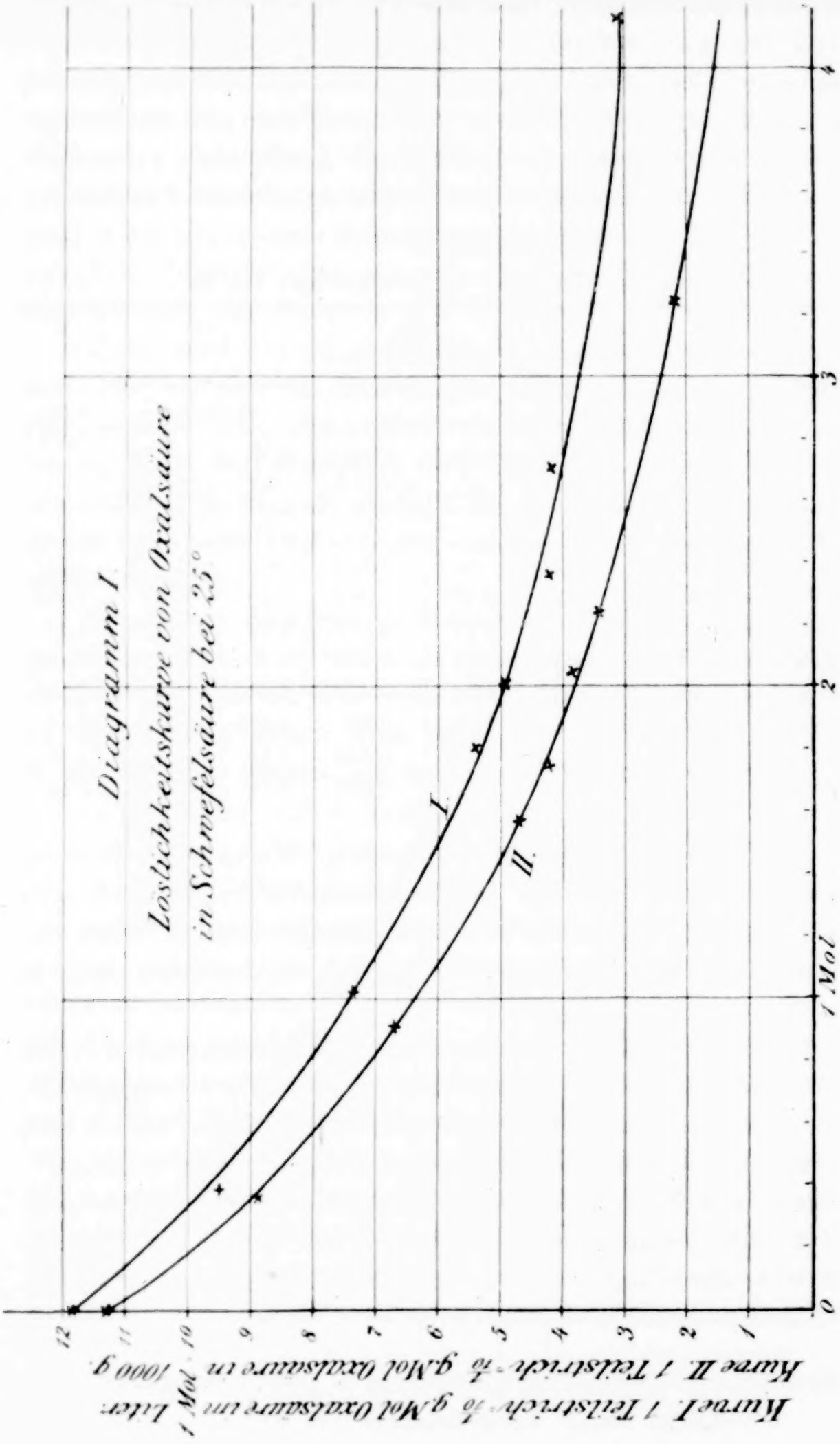
Die in Kolonnen III und IV stehenden Werte sind in Diagramm 1 eingetragen. Aus der Löslichkeitskurve ersieht man, dafs die Löslichkeit von Oxalsäure in Schwefelsäure anfangs stark abnimmt, dafs sich aber die Kurve bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen immer mehr verflacht.

Die Versuchsdauer der einzelnen Löslichkeitsbestimmungen betrug 2—3 Tage, nur Versuch 8 wurde über eine Woche ausgedehnt, damit sich das Gleichgewicht sicher einstellen sollte und damit sich etwaige Störungen desselben leichter bemerkbar machen konnten.

Freilich verändern die gelösten Salze die Löslichkeit von Oxalsäure mehr oder weniger stark, doch gibt die Kurve die Möglichkeit, sich über die Frage, ob Oxalsäure als Bodenkörper auftreten kann, wenigstens annähernd orientieren zu können.

§ 10. **Bestimmung der Umwandlungspunkte von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure bei 25°.**

Die Umwandlungspunkte wurden auf dem bereits angegebenen Wege ermittelt und mehrere Löslichkeitskurven bestimmt, um ein


Diagramm I.
Löslichkeitskurve von Oxalsäure
in Schwefelsäure bei 25°
I.
II.
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
1 Mol
Kurve I. 1 Teilstrich = $\frac{1}{5}$ g.Mol SO_3 im Liter.
Kurve II. 1 Teilstrich = $\frac{1}{5}$ g.Mol SO_3 in 1000 g. Flüssigkeit
Kurve I. 1 Teilstrich = 5 g.Mol Oxalsäure im Liter.
1 Mol
Kurve II. 1 Teilstrich = 5 g.Mol Oxalsäure in 1000 g

möglichst genaues Bild von dem Vorgange zu gewinnen. Zunächst wurde die Löslichkeitskurve von Oxalat in Schwefelsäure,[1] die von O. Hauser und dem Verfasser bereits bestimmt wurde, bis zum Umwandlungspunkt vervollständigt. Stärkere Säuren ergaben dann die Umwandlungspunkte; Bodenkörper war Oxalat und Sulfat, wovon man sich sowohl durch Reaktion als durch die mikroskopische Untersuchung desselben überzeugte. Der eine Grenzwert der Umwandlungspunkte, bei dem auch Oxalsäure als fester Bodenkörper auftritt, wurde zweimal bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Zur Kontrolle dieses Punktes wurde ferner die Löslichkeit von Lanthansulfat und Oxalat in Schwefelsäure bestimmt und zwar in Gegenwart von fester Oxalsäure. Diese beiden Löslichkeitskurven müssen sich ebenfalls in Punkt 0 mit der Umwandlungskurve schneiden.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 und 3 enthalten, die Versuchsanordnung habe ich weggelassen, weil ich bei einigen Bestimmungen genötigt war, die Flüssigkeit mit etwas Wasser zu verdünnen oder den Säuregehalt zu verstärken, besonders bei Bestimmung der Umwandlungspunkte selbst.

Tabelle 2.

A. Löslichkeit von Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei 25°.

Nr. des Versuches	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind enthalten g			In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten g-Mole			Spez. Gew.
		C_2O_3	SO_3	La_2O_3	C_2O_3 ×10	SO_3	La_2O_3 ×100	
1	Oxalat	0.32	7.21	0.47	0.445	0.9	1.443	—
2	—	0.373	8.81	0.548	0.518	1.1	1.68	—
3	—	0.497	10.79	0.73	0.691	1.358	2.24	—
4	—	0.545	14.52	0.823	0.757	1.81	2.524	—
B. Löslichkeit von Lanthanoxalat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure. (Temp. = 25°.)								
5	Oxalat und Oxalsäure	6.004	5.14	0.002	8.338	0.64	0.006	1.078
6	„	3.202	14.3	0.077	4.45	1.79	0.238	1.207
7	„	2.37	19.07	0.298	3.29	2.38	0.914	1.215
C. Löslichkeit von Lanthansulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von fester Oxalsäure.								
8	Sulfat und Oxalsäure	2.20	20	0.345	3.06	2.5	1.058	1.225
9	„	2.14	21.89	0.27	2.9	2.73	0.83	1.26
10	„	1.85	25.23	0.24	2.57	3.15	0.73	1.303

Versuchsnummer 1, 2 u. 3 sind bereits von O. Hauser und dem Verfasser bestimmt worden. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **1908**.)

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **1908**.

Tabelle 3.

Bestimmung der Umwandlungspunkte bei 25°.

Nr. des Versuches	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind enthalten g			In 1000 g Flüssigkeit sind enthalten g-Mole			Spez. Gew.
		C_2O_3	SO_3	La_2O_3	C_2O_3 ×10	SO_3	La_2O_3 ×100	
11	Oxalat und Sulfat	0.84	16.43	0.749	1.16	2.04	2.3	1.173
12	„	0.90	16.50	0.73	1.26	2.06	2.22	1.182
13	„	1.44	17.98	0.58	2	2.24	1.74	1.2
14	Oxalat, Sulfat u. Oxalsäure	2.23	19.82	0.36	3.1	2.47	1.11	1.23

Die Resultate von Tabelle 2 und 3 wurden in zwei Diagramme eingetragen und zwar die Zahlenwerte, welche sich auf Gramm-Mole beziehen. Diagramm 2 enthält die Löslichkeitskurven, Diagramm 3 die Konzentrationskurven.

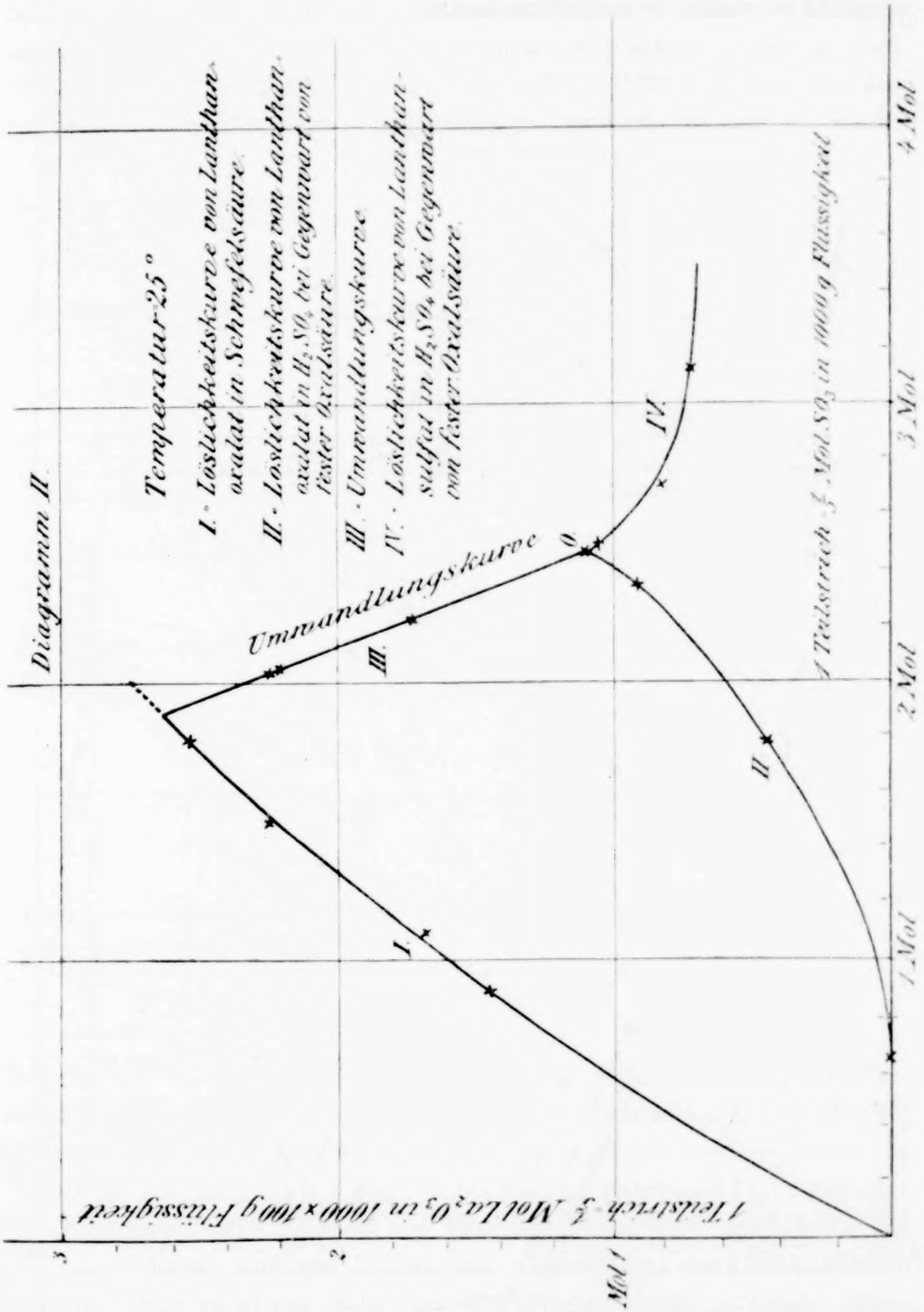
§ 11. Aus dem Löslichkeitsdiagramm ergibt sich, dafs die Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat bei einer Schwefelsäure eintritt, welche 1.9 Mol SO_3 in 1000 g enthält und dafs die Löslichkeit an diesem Punkte 2.64 Mol La_2O_3 in 1000·100 g Flüssigkeit beträgt.

An diesem Punkte hat das System seine gröfste Löslichkeit überhaupt erreicht. Nimmt man stärkere Schwefelsäure, so tritt Umwandlung in Sulfat ein und bei Anwesenheit von genügend Oxalat erhält man Lösungen, bei denen Oxalat und Sulfat nebeneinander existenzfähig sind. Dabei nimmt mit der Stärke der Säure die Löslichkeit ziemlich schnell ab, so dafs dies System bei dem anderen Grenzwerte, welcher bei 2.47 Mol SO_3 liegt, nur noch eine Löslichkeit von 1.11 Mol Lanthanoxyd besitzt.

Kurve II hat das typische Aussehen einer Erniedrigungskurve. Zuerst bis ungefähr 0.8 Mol SO_3 ist die Löslichkeitserniedrigung eine sehr grofse. Da aber mit steigernder Konzentration der Säure immer weniger Oxalsäure in Lösung geht, und der Umwandlungspunkt von der Kurve geschnitten werden mufs, ist der Anstieg der Kurve in ihrer zweiten Hälfte ein ziemlich steiler, was sich jedoch durch die angeführten Tatsachen erklären läfst.

Kurve IV ist die Löslichkeitskurve von Sulfat in Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure. Sie trifft ebenfalls mit dem Umwandlungspunkte 0 zusammen. Denn nimmt man eine Säure, welche

weniger als ca. 2.45 Mol SO_3 in 1000 g enthält, und bringt sie mit festem Sulfat und fester Oxalsäure zusammen, so tritt selbstverständ-



lich ebenfalls Umwandlung in Oxalat ein, und diese Umwandlung führt zum Gleichgewicht zwischen Oxalsäure, Oxalat und Sulfat, wenn genügend Sulfat als Bodenkörper vorhanden war.

Punkt 0 ist daher der einzige Punkt, an dem wahres Gleichgewicht vorhanden ist, und kann, wie bereits im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, von beiden Seiten erreicht werden.

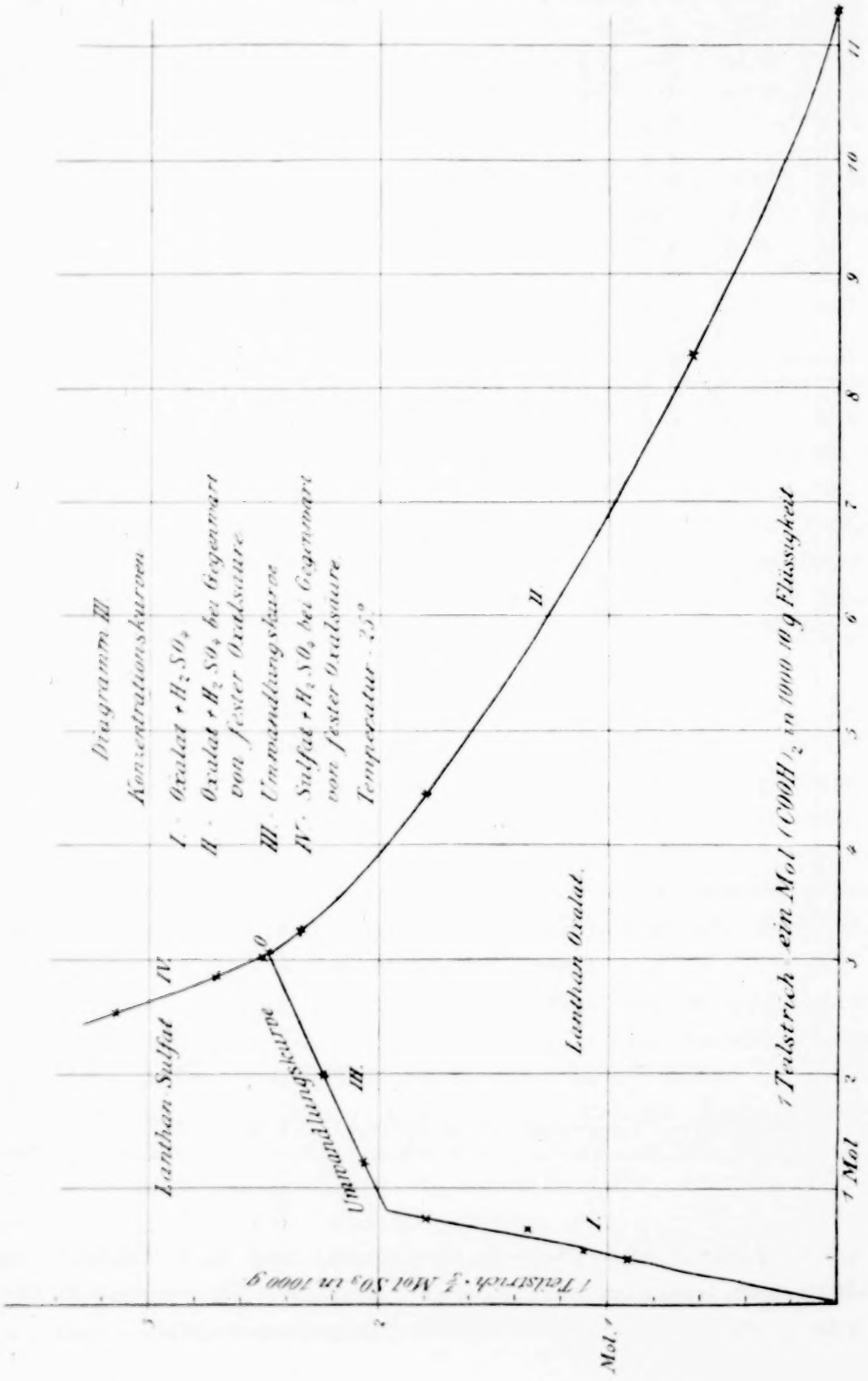


Diagramm 3 besteht aus den Konzentrationskurven und gibt ein angenähertes Bild von dem Existenzbereich des Oxalats sowie des Sulfats. Der Existenzbereich des Sulfats konnte nicht vollständig bestimmt werden, da die Kurve nicht stetig verlaufen wird. Es bilden sich nämlich bei höherem „SO_3“-Gehalt sauere Sulfate, was eine Löslichkeitserhöhung bedingt. Jedoch ist bis zu einem

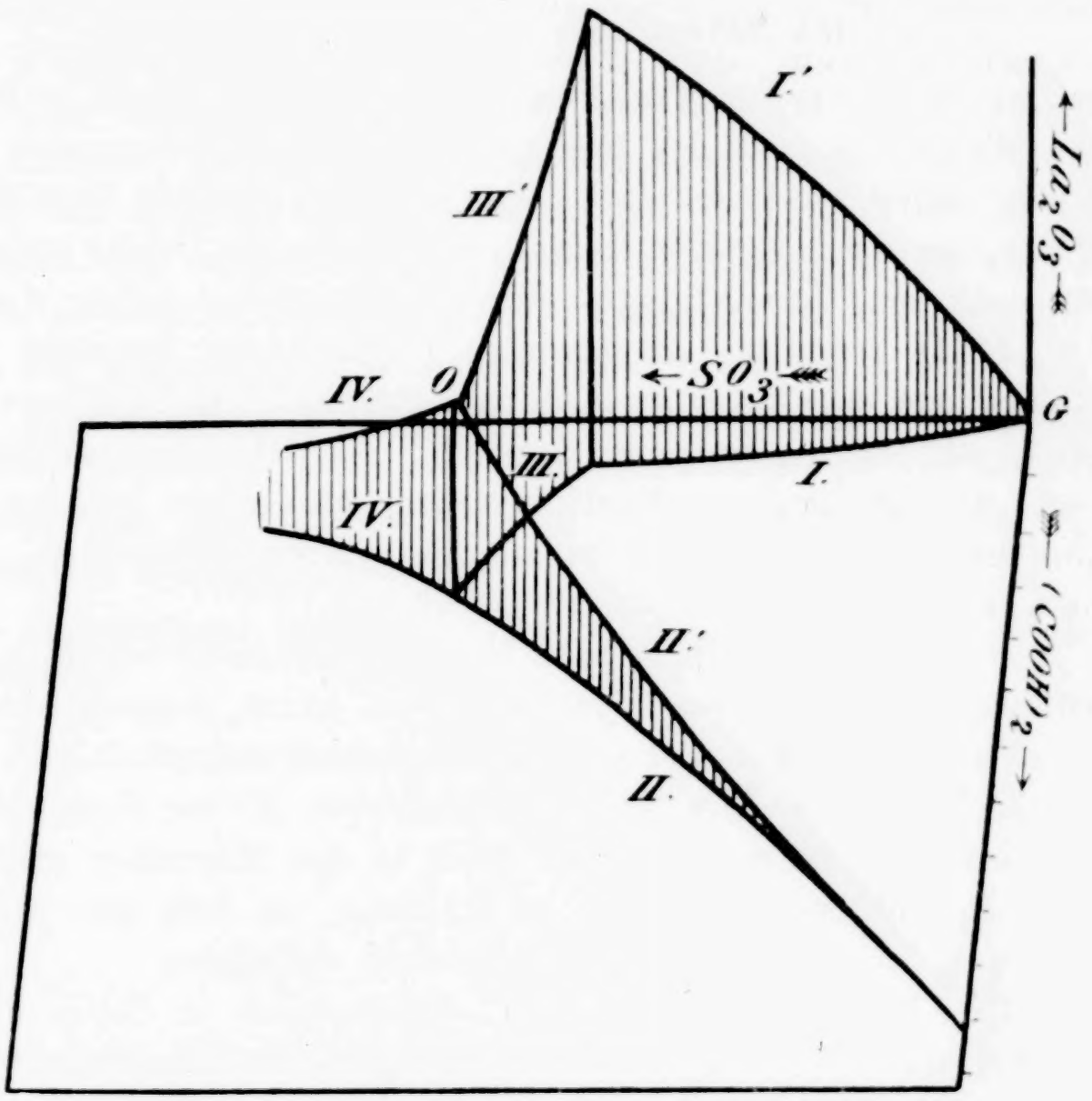


Fig. 4.

Gehalt von ca. 3.5 Mol SO_3 in 1000 g Flüssigkeit von sauren Sulfaten nichts zu bemerken, was auch der regelmäfsige Verlauf der Kurven andeutet.

Was die Stellung der Kurven im Raume anbelangt, ist folgendes zu bemerken. Die Kurven im Diagramm 2 liegen natürlich nicht in einer Ebene, sondern bilden eine Projektion der tatsächlichen Kurven. Ein richtiges Bild der Verhältnisse gewinnt man, wenn man Diagramm 3 als Grundkurve annimmt, die Löslichkeiten aus Diagramm 2 entnimmt und sie auf die entsprechenden Kurven aufsetzt. Man sieht dann, das Diagramm 2 der Aufrifs, Diagramm 3

der Grundrifs des wirklichen Raumbildes ist. Die perspektivische Zeichnung des Raumbildes ist in Fig. 4 angegeben. Aus ihr ersieht man die räumliche Lage der Kurven, die Bezeichnung ist dieselbe wie in Diagramm 3 und 4, die mit einem Index versehenen Ziffern beziehen sich auf Diagramm 2.

§ 12. Die Bodenkörper beim Umwandlungspunkt.

Das Oxalat des Lanthans krystallisiert mit 7, 9, 10 und 11 Molekülen Wasser, je nach den angewandten Versuchsbedingungen und bis jetzt haben wir leider noch keine Kenntnis von den Stabilitätsverhältnissen der einzelnen Hydrate. Ich habe das Oxalat mehrere Male nahe am Umwandlungspunkte analysiert und immer $La_2O_3.3C_2O_3.7H_2O$ gefunden, ein Hydrat, welches auch Brauner und Pavlíček aus schwefelsaurer Lösung isolierten.[1] Es bildete stark doppelbrechende quadratische Krystalle, die sehr gut ausgebildet waren. Es lag nicht im Zwecke vorliegender Arbeit die dunklen Stabilitätsverhältnisse der Lanthanoxalathydrate aufzuklären, dies behalte ich mir in einer späteren Arbeit vor.

Das Sulfat des Lanthans beim Umwandlungspunkt wurde als das gewöhnliche Enneahydrat identifiziert, es bildet doppelbrechende prismatische Nädelchen und ist ebenfalls sehr gut krystallisiert.[2]

Der Unterschied der beiden Bodenkörper in der Krystallform ist so ins Auge fallend, dafs ein Blick in das Mikroskop genügte, um die Bodenkörper als solche zu erkennen, so dafs sich weitere Reaktionen bei den angestellten Versuchen erübrigten.

§ 13. Die Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure läfst sich demnach streng nach dem Gibbsschen Phasengesetz durchführen. Ich habe mich bei vorliegender Abhandlung auf die notwendigsten theoretischen Ausführungen beschränkt und sie besonders in der Diskussion der Resultate vermieden, bis weitere experimentelle Untersuchungen, die ich auf diesem Gebiete bereits begonnen habe, abgeschlossen sind.

Wenn die Verwendung der seltenen Erden und verwandter Elemente erst weitere Gebiete ergriffen haben wird, kann man von diesen Umwandlungen auch in der Technik einen Gebrauch machen. Die bequemste und kürzeste Abtrennung des Rohlanthans beruht

[1] Abeggs Handbuch III, 1, S. 255.

[2] Nach Muthmann und Roelig ist dieses Hydrat bei Temperaturen, die zwischen 0 und 100° liegen, das einzig stabile.

bis jetzt auf der Schwerlöslichkeit des Lanthansulfats, besonders bei höheren Temperaturen, und wird daher wohl häufig angewandt. Nun ist aber das Lanthansulfat auch bei höheren Temperaturen (bis gegen 600°) noch glühbeständig und verliert auch in der Glühhitze seinen SO_3-Gehalt nur sehr schwer. Will man also gröfsere Mengen von Sulfat in Oxyd überführen, so erfordert dies einen grofsen Aufwand von Zeit und einen erheblichen Wärmeverbrauch.

Führt man dagegen das Sulfat in Oxalat über, was man nach den oben ausgeführten Versuchen durch feste Oxalsäure mit Leichtigkeit kann, so hat man die Erde in einer Form, die leicht verglüht und dann in andere Verbindungen übergeführt werden kann. Arbeitet man bei niederen „SO_3"-Konzentrationen, so ist auch kein Materialverlust zu befürchten, da bei Konzentrationen, die weniger als 5% SO_3 enthalten, die Löslichkeit von Oxalat praktisch gleich 0 ist.

Selbstverständlich kann man auch die Umwandlungsbedingungen anderer Salze der Erden und verwandter Elemente auf dem oben angegebenen Wege ermitteln und behalte ich mir die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete vor.

Charlottenburg, Anorg. chem. Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1908.

Zur Stereochemie des Chroms V.

Stereoisomere Aquo- und Hydroxosalze.

Von

P. Pfeiffer

(unter experimenteller Mitarbeit von R. Prade und R. Stern).

In der dritten Abhandlung zur Stereochemie des Chroms[1] sind die eindeutigen Beziehungen der stereoisomeren Aquosalze $[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ und der stereoisomeren Hydroxosalze $[Cr\,en_2(OH_2).(OH)]X_2$ zu den übrigen Reihen stereoisomerer Chromsalze erörtert worden. Es konnte gezeigt werden, dafs sich diese Verbindungen zwanglos in das sterische System des Chroms einfügen, so dafs sich ihre Konfigurationsformeln einwandsfrei festlegen liefsen. Im folgenden sollen nun die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften dieser Aquo- und Hydroxosalze beschrieben und namentlich die scharfen Unterschiede im gesamten Verhalten der isomeren Verbindungen hervorgehoben werden. Im Anschlufs hieran folgt noch ein kurzer Hinweis auf zwei neue Fälle strukturisomerer Chromsalze.

1. Darstellung und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Cisreihe.

Von den Diaquosalzen der Cisreihe ist das Bromid schon in der Abhandlung[2] über „Bisaquochromsalze“ besprochen worden. Dieses Bromid, welches in schönen rotorangen, glänzenden Tafeln krystallisiert, besitzt nach den Ergebnissen der betreffenden Arbeit die Formel $\begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix} Br_3$, $2H_2O = \begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} O_2H_4 \\ O_2H_4 \end{matrix} Br_3$; es gehört also

[1] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 261.

[2] *Ber.* **40** (1907), 3828.

zur Klasse der Bisaquosalze. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Bromobisaquobromid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\OH_2\end{matrix}\right]Br_2, H_2O = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_2$ aus. Dasselbe löst sich in Wasser mit roter Farbe; läfst man die wässerige Lösung einige Zeit lang stehen, oder erwärmt man sie, so geht die Lösungsfarbe von rot nach orange über; hierbei findet unter Einschiebung eines Doppelwassermoleküls Funktionswechsel des intraradikalen Bromatoms statt, so dafs wir in der veränderten Lösung das Dibisaquobromid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$ haben. Die direkte Isolierung des letzteren aus der orange gewordenen Lösung gelingt nur schwierig; am vorteilhaftesten scheidet man durch Zusatz von Pyridin zunächst das relativ schwer lösliche basische Bromid der Reihe $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_2$ ab und führt dieses dann durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in das gesuchte Dibisaquobromid über:

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_2 \xrightarrow{H_2O} \left\{\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3\right\} \xrightarrow{Py}$$

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_2 \xrightarrow{HBr} \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3.$$

Aufser dem Bromid wurde von einfacheren Verbindungen der Cisdiaquoreihe noch das entsprechende Chlorid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Cl_3$ dargestellt. Auch dieses Salz bildet glänzende, rotorange Tafeln; es sieht dem Bromid zum Verwechseln ähnlich. Wie letzteres verliert es über Phosphorpentoxyd kein Wasser. Sowohl beim Chlorid wie beim Bromid wurde durch das Verhalten gegen Silbernitrat in stark salpetersaurer Lösung konstatiert, dafs alle drei Halogenatome Ionencharakter haben.

Durch doppelten Umsatz mit blauem oxalsaurem Chromkali, resp. Kaliumchromrhodanid entstehen aus den beiden Halogeniden die komplexen Salze:

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right][Cr(C_2O_4)_3] \text{ und } \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right][Cr(SCN)_6].$$

Die erstere Verbindung bildet glänzende, violettbraune Blättchen, die letztere ein erdbeerfarbig rotes Pulver.

Sowohl das Chlorid wie auch das Bromid der Cisdiaquoreihe lösen sich in Wasser mit stark saurer Reaktion; es findet also weitgehende Hydrolyse statt. Durch Zusatz von Pyridin zu den

wässerigen Lösungen der Halogenide werden basische Salze abgesehieden; man erhält so in guter Ausbeute die Cis-hydroxobisaquosalze: $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]Cl_2$ und $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_6$, bordeauxrote Verbindungen, die sich in Wasser mit roter Farbe und neutraler Reaktion lösen. Über Phosphorpentoxyd geben diese basischen Salze kein Wasser ab. Behandelt man sie mit Mineralsäuren, so erfolgt sofort wieder Säureaddition, unter Regenerierung der betreffenden Dibisaquosalze. Wir haben hier also den reversiblen Prozefs:

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]X_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]X_2 + HX + H_2O,$$

und erkennen auch wieder an diesem Beispiel, dafs die Bildung von Hydroxokörpern unter Abspaltung von Wasserstoffionen, und die Salzbildung unter Addition derselben verläuft.[1]

Entsprechend dem allgemeinen Verhalten der Acidosalze lassen sich die obigen Hydroxoverbindungen durch doppelte Umsatzreaktionen in neue Salze der Reihe überführen. So entsteht mit Jodkalium das Hydroxobisaquojodid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]J_2$ undmit Natriumdithionat das Hydroxoaquodithionat $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]S_2O_6$. Hierbei ist besonders bemerkenswert, dafs das basische Dithionat ein Wassermolekül weniger besitzt als die basischen Halogenide; es gehört also nicht zur Klasse der „Bisaquosalze“. In seinem gesamten chemischen Verhalten aber ist das basische Dithionat das vollständige Analogon der wasserreicheren Salze derselben Reihe.

2. Darstellung und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Transreihe.

Zur Gewinnung der Aquosalze der Transreihe geht man am besten von dem in der letzten Abhandlung[2] beschriebenen grünen Transdibromobromid $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]Br$ aus.[3] Dieses Salz löst sich in

[1] Siehe Pfeiffer, *Ber.* **39** (1906), 1864; **40** (1907), 3128. 3830. 4026. 4035. — Werner, *Ber.* **40** (1907), 272. 468. 2614.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 279.

[3] Man kann sie auch aus dem Transdichlorochlorid darstellen; siehe den experimentellen Teil.

Wasser primär mit grüner Farbe; allmählich aber verschiebt sich die Lösungsfarbe nach braunrot hin, indem die intraradikalen Bromatome unter Einschiebung von Wassermolekülen in den Ionenzustand übergehen. Zur Isolierung des gebildeten Aquosalzes schlägt man auch in diesem Falle, wie in der Cisreihe, den Weg über das zugehörige basische Bromid ein. Man sättigt die braunrot gewordene Lösung mit Bromkalium und fügt Pyridin hinzu. Es scheidet sich dann bald ein Gemenge von Bromkalium und Transhydroxoaquobromid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_2$ ab, aus welchem das Bromkalium durch Behandeln mit etwas Wasser oder 50%igem Alkohol entfernt wird. Verreibt man nun das basische Bromid mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht das gesuchte Aquobromid, welches nach dem Umfällen mit Bromwasserstoffsäure in Form schöner, braunstichig oranger, glänzender, prismatischer Nadeln erscheint.

Die Zusammensetzung dieses Bromids ist $\text{CrBr}_3 + 2\,\text{en} + 4\,\text{H}_2\text{O}$, sie stimmt also mit der des entsprechenden Bromids der Cisreihe überein. Da alle drei Bromatome Ionencharakter haben, so werden wir ihm die Konstitutionsformel $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3,\ 2\,\text{H}_2\text{O}$ zuerteilen müfsen. Nun liefs sich bei dem isomeren Bromid der Cisreihe $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}_2\\ \text{OH}_2\end{matrix}\right]\text{Br}_3$, $2\,\text{H}_2\text{O} = \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\ \text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]\text{Br}_3$ durch Auffindung der Übergangsreihe:

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\ \text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]\text{Br}_3 \longrightarrow \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Br}\\ \text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]\text{Br}_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Br}\\ \text{Br}\end{matrix}\right]\text{Br}$$

zeigen, dafs die extraradikal geschriebenen Wassermoleküle mit den intraradikalen zu Doppelwassermolekülen vereinigt sind. Man mufs daher aus Analogiegründen annehmen, dafs auch beim Bromid der Transreihe Doppelwassermoleküle vorhanden sind, dafs demnach diesem Salz die Formel $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_4\text{O}_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3$ zukommt. Ein direkter Beweis für dieses Konstitutionsbild konnte aber bisher nicht erbracht werden, da es noch nicht gelungen ist, ein Monobromosalz der Transreihe darzustellen.

Behandelt man das Trans-dibisaquobromid mit Alkohol, oder läfst man es über Phosphorpentoxyd liegen, so verliert es zwei Moleküle Wasser und geht dabei in das normale, braunorange Transdiaquobromid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}_2\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3$ über. Das vollständige Analogon

dieses Bromids ist das ebenfalls braunorange gefärbte Chlorid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}_2\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Cl}_3$;[1] es entsteht beim Verreiben des oben erwähnten Transhydroxoaquobromids mit konzentrierter Salzsäure, Umfällen des Rohproduktes mit dieser Säure, und Waschen des so gebildeten sauren Diaquochlorids mit Alkohol. Es gelang auch das Nitrat, Rhodanid und Oxalat der Transdiaquoreihe darzustellen; jedoch wurden diese Verbindungen nicht analysiert.

Die beiden Diaquohalogenide lösen sich spielend mit oranger Farbe in Wasser; ihre wässerigen Lösungen reagieren stark sauer, es findet also weitgehende Hydrolyse statt. Die Isolierung des hydrolytischen Spaltungsproduktes gelingt am einfachsten in Form des Jodids. Setzt man zur konzentrierten wässerigen Lösung des Aquochlorids oder -bromids festes Jodkalium hinzu, so scheiden sich bald schöne, fleischfarbene, glänzende Blättchen ab, in denen das Hydroxoaquojodid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{J}_2$ vorliegt. Die Hydrolyse der Aquosalze der Transreihe ist also so stark und das basische Jodid der Reihe so schwer löslich, dafs nach dem Zusatz des Jodkaliums zur Aquosalzlösung das Löslichkeitsprodukt des Hydroxojodids überschritten wird. Wir haben hier die Bildungsgleichungen:

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_4\text{O}_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\ \text{en}\end{matrix}\right]^{\cdots} \rightleftarrows \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + \text{H}^{\cdot} + 2\text{H}_2\text{O};$$

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + 2\text{J}^{\prime} \longrightarrow \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{J}_2.$$

Von sonstigen basischen Salzen der Transreihe ist schon oben das Bromid als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Dibisaquobromids erwähnt worden. Es kommt ihm die Formel $\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_2$ zu; am reinsten, in Form glänzender, fleischfarbener Blättchen entsteht es auf Zusatz von Pyridin zur wässerigen Lösung des Dibisaquobromids:

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_4\text{O}_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3 + \text{Py} \longrightarrow \left[\begin{matrix}\text{en}\\ \text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\ \text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_2 + \text{PyHBr} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

[1] Ein Chlorid mit Doppelwassermolekülen konnte nicht isoliert werden; in der wässerigen Lösung des Diaquochlorids, deren Reaktionen mit denen der Lösung des Dibisaquobromids übereinstimmen, werden aber die Dibisaquo-diäthylendiaminchromionen $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]^{\cdots}$ vorhanden sein.

Da nun das basische Bromid beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure wieder rückwärts in das Dibisaquobromid übergeht (s. oben), so haben wir auch hier, wie in der Cisreihe, die reversiblen Beziehungen:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{en}\\ \mathrm{H_4O_2}\end{matrix}\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{O_2H_4}\\ \mathrm{en}\end{matrix}\right]^{\cdots} \underset{\mathrm{HBr}}{\overset{\mathrm{Py}}{\rightleftharpoons}} \left[\begin{matrix}\mathrm{en}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{en}\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + \mathrm{H^{\cdot}} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Durch doppelte Umsatzreaktionen läfst sich das basische Bromid in die beiden ebenfalls fleischfarbenen Verbindungen $\left[\begin{matrix}\mathrm{en}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{en}\end{matrix}\right]\mathrm{S_2O_6}$ und $\left[\begin{matrix}\mathrm{en}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{en}\end{matrix}\right]\mathrm{J_2}$ überführen. Von diesen basischen Salzen ist das Jodid identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Jodkalium auf das braunorange Dibisaquobromid.

In Wasser lösen sich die drei basischen Salze der Transreihe mit gelbroter Farbe; am schwersten löslich ist das Jodid der Reihe. Gegen Lackmus reagieren sie neutral, so dafs keine nennenswerten Mengen freier Hydroxylionen in ihren Lösungen vorhanden sind.

3. Vergleich der isomeren Aquosalze.

Von den Aquosalzen der Cis- und Transreihe sind am eingehendsten die beiden Bromide $[\mathrm{Cr\,en_2(O_2H_4)_2}]\mathrm{Br_3}$ untersucht worden; sie sollen daher im folgenden in erster Linie miteinander verglichen werden.

Schon im Äufsern unterscheiden sich die beiden Bromide ganz charakteristisch voneinander. Das Bromid der Cisreihe bildet glänzende, rotorange, tafelförmige Krystalle, das Bromid der Transreihe hingegen bräunlich orange prismatische Nadeln. Beim Aufbewahren der Bromide im Exsiccator über Phosphorpentoxyd bleibt das Bromid der Cisreihe unverändert, während das Transbromid unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser verwittert; denselben Unterschied beobachten wir beim Behandeln der Bromide mit Alkohol; das Transbromid zerfällt zu einem braunorangen Pulver, das Cisbromid behält seine Krystallgestalt und seinen Glanz unverändert bei.

In Wasser sind die Bromide spielend mit oranger Farbe und stark saurer Reaktion löslich; die beiden Lösungen sehen sich zum

Verwechseln ähnlich, sie zeigen aber ganz charakteristische Unterschiede im Verhalten gegen Fällungsmittel. So gibt die Lösung des Cisbromids mit blauem oxalsaurem Chromkali sofort einen glänzenden, violettbraunen Niederschlag des Doppelsalzes $[Cren_2(O_2H_4)_2]\cdot[Cr(C_2O_4)_3]$, während die Lösung des Transbromids unter diesen Umständen unverändert bleibt. Gerade umgekehrt entsteht mit festem Rhodankalium aus der konzentrierten wässerigen Lösung des Transbromids eine krystallinische, braunorange Fällung des Transdiaquorhodanids, während die Lösung des Cisbromids in diesem Falle keinen Niederschlag gibt; erst allmählich setzt sich orangefarbenes Cisdirhodanatorhodanid ab.

Eine bemerkenswerte Differenz zeigen die Lösungen der beiden Bromide gegen Jodkalium. Nur beim Transsalz entsteht ein Niederschlag, und zwar krystallisieren die fleischfarbenen, glänzenden Blättchen des Transhydroxoaquojodids $[Cren_2(OH_2)(OH)]J_2$ aus (Erklärung siehe oben). Versetzt man die Lösungen der Bromide mit Pyridin, so bilden sich in beiden Fällen in fast quantitativer Ausbeute die betreffenden basischen Bromide; dieselben sind jedoch leicht zu unterscheiden: das basische Bromid der Cisreihe besteht aus bordeauxroten, kompakten Krystallen, das der Transreihe hingegen aus glänzenden, fleischfarbenen Blättchen.

Sehr geeignet zur Unterscheidung der beiden Aquosalzreihen ist auch das Verhalten ihrer Chloride gegen Salpetersäure. Die wässerige Lösung des Chlorids der Cisreihe bleibt auf Zusatz von Salpetersäure unverändert, während die Lösung des Transchlorids sofort das Nitrat der Transdiaquoreihe in Form eines Niederschlages von glänzenden, braunstichig orangen, flachen, durchsichtigen Nadeln gibt.

Wichtig zur Charakterisierung der isomeren Aquobromide sind noch vor allem ihre Beziehungen zu den Cis- und Transdibromosalzen. In dieser Hinsicht wurde folgendes konstatiert: Wird die wässerige Lösung des rotorangen Cis-diaquobromids auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, so hinterbleibt ein violetter Rückstand von Cisdibromobromid $[Cren_2Br_2]Br$; führt man denselben Prozefs mit der wässerigen Lösung des braunorangen Trans-diaquobromids durch, so erhält man einen grünen Rückstand, der aus dem Transdibromobromid $[Cren_2Br_2]Br$ besteht. Berücksichtigt man nun, dafs bei der Hydratisierung der Dibromosalze, die violetten Dibromosalze in die rotorangen Diaquosalze, die grünen Dibromosalze in die braunorangen Diaquosalze übergehen, so

sieht man, dafs die Beziehungen zwischen Diaquo- und Dibromosalzen eindeutiger, reversibler Natur sind:

$$\underset{\text{rotorange}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3} \rightleftarrows \underset{\text{violett}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]Br}; \quad \underset{\text{braunorange}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\H_4O_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}O_2H_4\\\text{en}\end{matrix}\right]Br_3} \rightleftarrows \underset{\text{grün}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\Br\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}Br\\\text{en}\end{matrix}\right]Br}.$$

Bei den entsprechenden Chlorverbindungen haben wir ganz analoge Beziehungen. Rotorange Diaquosalze und violette Dichlorosalze einerseits, und braunorange Diaquosalze und graugrüne Dichlorosalze andererseits, bilden je ein Paar eng zusammengehöriger Verbindungen:

$$\underset{\text{rotorange}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Cl_3} \rightleftarrows \underset{\text{violett}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]Cl}; \quad \underset{\text{braunorange}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\H_2O\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}OH_2\\\text{en}\end{matrix}\right]Cl_3} \rightleftarrows \underset{\text{graugrün}}{\left[\begin{matrix}\text{en}\\Cl\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}Cl\\\text{en}\end{matrix}\right]Cl}.$$

Zwei wichtige chemische Reaktionen, die Abspaltung von Wassermolekülen aus den Diaquosalzen und die Einschiebung von Wassermolekülen bei den Diacidosalzen, lassen sich also in der Diäthylendiaminchromreihe so durchführen, dafs keine sterischen Umlagerungen eintreten.[1]

Im folgenden möge noch eine tabellarische Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften der beiden isomeren Bromide $[Cren_2(O_2H_4)_2]Br_3$ gegeben werden.[2] (S. Tabelle, S. 236.)

4. Vergleich der isomeren Hydroxosalze.

Zunächst ist zu betonen, dafs die Halogenide der beiden Reihen in ihrem Wassergehalt nicht übereinstimmen. Die Halogenide der Transhydroxoreihe haben die normale Zusammensetzung $[Cren_2.(OH_2)(OH)]X_2$, während die Halogenide der Cisreihe ein Wassermolekül mehr besitzen als dieser Formel entspricht und als Bisaquo-

[1] Eine partielle Umlagerung erfolgt beim Erhitzen des festen Trans-dibisaquobromids; es bildet sich dann aufser dem zugehörigen grünen Transdibromobromid, auch noch das violette Cisdibromobromid. Das isomere Cisdibisaquobromid gibt beim Erhitzen nur violettes Cisdibromobromid. Beim Erhitzen der entsprechenden Aquochloride treten keine Umlagerungen ein. Über die Umlagerungen der Transdiaquosalze in wässeriger Lösung siehe *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 267 und den experimentellen Teil.

[2] Zwei der angegebenen Reaktionen beziehen sich auf die analogen Chloride der Cis- und Transreihe; es befindet sich in der Tabelle ein dementsprechender Vermerk.

	$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$ Cis-dibisaquobromid	$\left[\begin{matrix}en\\H_4O_2\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\en\end{matrix}\right]Br_3$ Trans-dibisaquobromid
Aussehen der Salze	glänzende, durchs., rotorange, tafelförm. Krystalle	glänzende, durchsichtige, bräunlichorange, prismatische Nadeln
Verhalten gegen Alkohol und im Phosphorpentoxyd-Exsiccator	beständig	verwittert unter Abgabe von 2 Mol. H_2O
Löslichkeit	spielend löslich in Wasser mit oranger Farbe und saurer Reaktion	spielend löslich in Wasser mit oranger Farbe und saurer Reaktion
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen KCNS	primär keine Reaktion	prismatische, bräunlichorange Nadeln
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	glänzender, violettbrauner Nd.	primär keine Reaktion
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen KJ	kein Niederschlag	glänzende, fleischfarbene Blättchen
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen gegen Pyridin	bordeauxrote, kompakte Krystalle	glänzende, fleischfarbene Blättchen
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen beim Eindampfen mit HBr	violetter Rückstand	grüner Rückstand
Verhalten der festen Bromide beim Erhitzen	violetter Rückstand	Gemenge von grünem und violettem Salz
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen der entsprechenden Diaquochloride gegen HNO_3	kein Niederschlag	glänzende, braunstichig orange, flache, durchsichtige Nadeln
Verhalten der konz. wässerigen Lösungen der Diaquochloride beim Eindampfen mit HCl	violetter Rückstand	graugrüner Rückstand

salze: $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]X_2$ aufzufassen sind.[1] Dieser Unterschied fällt aber bei den Dithionaten der beiden Reihen weg; Cis- und Transhydroxodithionat haben dieselbe einfache Formel $[Cren_2$.

[1] Dafs das Transhydroxobromid kein Doppelwassermolekül besitzt, steht im Einklang mit der Thatsache, dafs bei dem entsprechenden Trans-dibisaquobromid zwei Wassermoleküle so locker gebunden sind, dafs sie schon beim Behandeln des Salzes mit Alkohol weggehen. Die Verhältnisse liegen zusammenfassend so, dafs in der Cisreihe sämtliche Aquoverbindungen, mit Ausnahme des basischen Dithionats „Bisaquosalze“ sind und die entsprechenden

$(OH_2)(OH)]S_2O_6$, so dafs die Differenz im Verhalten zwischen Cis- und Transhydroxosalzen nicht etwa auf einem verschiedenen Wassergehalt der Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Schon durch ihre Farbe unterscheiden sich die Cis- und Transhydroxosalze scharf voneinander. Die Hydroxosalze der Cisreihe sind sämtlich bordeauxrot gefärbt, die der Transreihe sind fleischfarben. In Wasser lösen sich die Cissalze mit roter, die Tanssalze mit gelbroter Farbe. Die Löslichkeitsunterschiede entsprechender Cis- und Transhydroxosalze sind zum Teil sehr ausgeprägt. So ist von den beiden Jodiden das Transsalz viel schwerer löslich als das Cissalz, von den beiden Dithionaten gerade umgekehrt das Cissalz schwerer löslich als das Transsalz.

Sehr interessant ist der Unterschied im Verhalten der Cis- und Transhydroxosalze beim Erhitzen derselben auf ca. 100—120°. Während die Cishydroxosalze hierbei unter Wasserabspaltung in die blauvioletten, komplexen Dioldichromsalze $[Cr_2(OH)_2en_4]X_4$ übergehen, verändern sich die Transhydroxosalze unter diesen Bedingungen nicht. Dafs sich diese Tatsachen zur Konfigurationsbestimmung der isomeren Salze verwerten lassen, wurde schon früher betont.

Zum Schlufs sei noch darauf hingewiesen, dafs die isomeren Hydroxosalze auch durch ihr Verhalten gegen Säuren scharf charakterisiert sind. Die bordeauxroten Cishydroxosalze gehen bei der Addition von Säuremolekülen in die rotorangen Cis-dibisaquosalze, die fleischfarbenen Transhydroxosalze bei der gleichen Reaktion in die braunorangen Trans-dibisaquosalze über, so dafs also jedesmal diejenigen Aquosalze entstehen, aus denen die Hydroxosalze durch Säureabspaltung hervorgegangen sind.

5. Zwei neue Fälle von Strukturisomerie bei Chromsalzen.

a) Ein neuer Fall von Hydratisomerie.

Unter den bisher besprochenen Verbindungen befinden sich zwei Diäthylendiaminchrombromide, die eine interessante Kombination von Hydratisomerie und Stereoisomerie zeigen. Sie besitzen die gleiche empirische Formel: $CrBr_3 + 2\,en + 2\,H_2O$;

normalen Aquosalze nicht dargestellt werden können, während in der Transreihe in allen Fällen die normalen Aquosalze $[Cr\,en_2(OH_2)_2]X_3$ und $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ bekannt sind, und hier bisher nur das Bromid der Diaquoreihe in Form des allerdings sehr labilen Bisaquosalzes erhalten worden ist.

das eine Bromid ist das bordeauxrote Bromobisaquobromid der Cisreihe $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\\text{Br}\end{matrix}\right]\text{Br}_2$, das andere Bromid stellt das braunorange Transdiaquobromid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{H}_2\text{O}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}_2\\\text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3$ dar.

Gemäfs den in einer früheren Mitteilung gemachten Angaben,[1] kann man zur Gewinnung des Bromobisaquobromids von dem Cis-dibisaquobromid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\\text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]\text{Br}_3$ ausgehen; man versetzt die wässerige Lösung desselben mit Bromwasserstoffsäure und läfst sie dann ruhig stehen; indem ein Doppelwassermolekül aus dem komplexen Radikal austritt, verliert ein Bromatom seinen Ionencharakter und es krystallisiert allmählich das gesuchte Bromobisaquobromid aus. Das zu letzterem isomere Trans-diaquobromid ist ein Wasserabspaltungsprodukt des Trans-dibisaquobromids $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{H}_4\text{O}_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\\text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3$; es bildet sich einfach beim Verwittern dieses Salzes über Phosphorpentoxyd oder beim Behandeln desselben mit Alkohol. Eine Funktionsänderung der Bromatome tritt in diesem Falle nicht ein; die wässerigen Lösungen des Diaquo- und des Dibisaquobromids der Transreihe sind identisch.

Die Zugehörigkeit der beiden isomeren Bromide $\text{CrBr}_3 + 2\,\text{en} + 2\,\text{H}_2\text{O}$ zu zwei sterisch verschiedenen Salzreihen ergibt sich noch besonders schön aus ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure. Beim Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen wässerigen Lösungen geht das Bromobisaquobromid in violettes Cisdibromobromid, das isomere Transdiaquobromid hingegen in grünes Transdibromobromid über. Die folgende, kleine Tabelle möge die Beziehungen der beiden, gleichzeitig strukturisomeren und stereoisomeren Bromide zu den Dibisaquo- und Dibromosalen veranschaulichen.[2]

$\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\\text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]\text{Br}_3$	$\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{H}_4\text{O}_2\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{O}_2\text{H}_4\\\text{en}\end{matrix}\right]\text{Br}_3$
rotorange	braunorange
↓	↓

[1] *Ber.* **40** (1907), 3828.

[2] Berücksichtigt man nun, dafs die beiden Dibromobromide noch je in einer Monohydratform existieren, so sieht man, dafs an wasserfreien und wasserhaltigen Diäthylendiaminchrombromiden insgesamt acht Formen dargestellt werden können, die vier isomere Paare bilden.

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Br}\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_2 \qquad \left[\begin{matrix}\text{en}\\H_2O\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}OH_2\\\text{en}\end{matrix}\right]Br_3$$

bordeauxrot — braunorange

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Br}\\\text{Br}\end{matrix}\right]Br \qquad \left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{Br}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Br}\\\text{en}\end{matrix}\right]Br.$$

violett — grün

b) Ein neuer Fall von Koordinationsisomerie.

Bei der Besprechung der Cis-dibisaquosalze wurde auf die Existenz eines in glänzenden, violettbraunen Blättchen krystallisierenden komplexen Salzes $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ hingewiesen:

$$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3 + [Cr(C_2O_4)_3]K_3 \rightarrow [Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3] + 3KBr.$$

Denken wir uns nun in diesem Salz die Wassermoleküle und einen Oxalatorest miteinander vertauscht, so haben wir die koordinationsisomere Verbindung $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$, oder hypothesenfreier geschrieben: $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2], 2H_2O$. Es ist uns nun gelungen eine Verbindung dieser Konstitution herzustellen; sie hat sich als durchaus verschieden von dem obigen Trioxalatochromiat herausgestellt. Man erhält sie in Form von glänzenden, gelbroten Kryställchen durch doppelten Umsatz des Oxalatochlorids $[Cr\,en_2(C_2O_4)]Cl$ und des roten oxalsauren Chromkali $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]K, 4H_2O$:

$$[Cr\,en_2(C_2O_4)]Cl + [Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]K, 4H_2O = [Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)], 2H_2O + KCl + 2H_2O.$$

Ob die beiden extraradikal geschriebenen Wassermoleküle mit den beiden intraradikalen zu Doppelwassermolekülen vereinigt sind, ob also die neue Verbindung zur Klasse der „Bisaquosalze" gehört, hat sich noch nicht feststellen lassen. In dieser Abhandlung soll die Schreibweise mit Doppelwassermolekülen bevorzugt werden, um den konstitutionellen Unterschied der beiden isomeren Salze möglichst einfach formulieren zu können.

Die zwei koordinationsisomeren Salze unterscheiden sich aufser in der Farbe auch noch charakteristisch durch ihre Löslichkeit in Wasser. Das violettbraune Trioxalatochromiat ist nur sehr schwer mit rötlichgrauer Farbe löslich, während sich das gelbrote Diaquodioxalatochromiat erheblich leichter mit gelbroter Farbe auflöst.

Versetzt man die wässerigen Aufschlämmungen der beiden Salze mit Jodkalium, so zeigt sich ganz im Einklang mit den an-

gegebenen Konstitutionsformeln folgendes: Das braunviolette Salz $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$ geht vollständig mit rotbrauner Farbe in Lösung, indem die beiden durch doppelten Umsatz entstehenden Salze $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]J_3$ und $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$ in Wasser leicht löslich sind; das isomere gelbrote Salz $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$ hingegen verwandelt sich allmählich in ein orangerotes Pulver, welches aus dem in Wasser schwer löslichen Oxalatojodid $[Cr\,en_2(C_2O_4)]J$ besteht.

In diesem koordinationsisomeren Salzpaar haben wir das vollständige Analogon der früher beschriebenen isomeren Verbindungen $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ und $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2]$[1] vor uns, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

$[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$	$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$
graugrün	rot
$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$	$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$.
braunviolett	gelbrot

Experimenteller Teil.

a) Cis-dibisaquo-diäthylendiamin-chromisalze[2]

$$\begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} O_2H_4 \\ O_2H_4 \end{matrix} X_3.$$

1. Chlorid, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]Cl_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes verreibt man das Cishydroxoaquodithionat $[Cr\,en_2\,(OH_2)(OH)]S_2O_6$ mit konzentrierter Salzsäure. Zunächst geht alles mit tieforanger Farbe in Lösung und binnen kurzem scheidet sich dann in guter Ausbeute ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver aus. Man löst dasselbe in möglichst wenig Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat etwa das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure. In wenigen Minuten ist dann das reine Chlorid in Form durchsichtiger, orangeroter, glänzender Tafeln, die vielfach rhombische Umgrenzungen zeigen, auskrystallisiert. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Das Chlorid löst sich in Wasser spielend mit schön oranger Farbe; die wässerige Lösung zeigt gegen Lackmus stark saure

[1] *Ann.* **342** (1905), 283.

[2] Bearbeitet von Herrn R. Stern.

Reaktion. Durch Silbernitrat wird, auch in stark salpetersaurer Lösung bei 0°, sofort sämtliches Chlor als Chlorsilber ausgefällt. Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids mit Pyridin, so fällt in reichlicher Menge das bordeauxrote, basische Chlorid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Cl_2$ aus; mit konzentrierter Salpetersäure und mit einer gesättigten Jodkaliumlösung entstehen keine Niederschläge.

Erhitzt man das Diaquochlorid auf 100°, so bildet sich ein violetter Rückstand, dessen violette wässerige Lösung mit Jodkalium das charakteristische violette Cisdichlorojodid $[Cr\,en_2Cl_2]J$ gibt; der Rückstand besteht also aus dem Cisdichlorosalz $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$. Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Diaquochlorids mit konzentrierter Salzsäure (man wählt die Konzentrationen und Mengenverhältnisse so, dafs sich kein unverändertes Chlorid abscheidet), und läfst dann die Flüssigkeit einige Tage lang bedeckt stehen, so geht die orange Farbe derselben in rotviolett über und es krystallisiert das Cisdichlorochlorid in schönen, glänzenden rotvioletten Krystallen aus. Ferner entsteht das Cisdichlorochlorid, wenn man die wässerige, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung des Aquochlorids auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft; es hinterbleibt ein rotvioletter Rückstand, der sich in Wasser mit violetter Farbe löst, und dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Jodkalium und Natriumdithionat die charakteristischen Niederschläge des Cisdichlorojodids, resp. Cisdichlorodithionats gibt.

Analyse des lufttrockenen, mit Alkohol gewaschenen Salzes:

0.1025 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.1239 g Substanz gaben 0.0270 g Cr_2O_3.
0.1112 g Substanz gaben 0.0240 g Cr_2O_3.
0.1126 g Substanz gaben 0.1369 g AgCl.
0.1040 g Substanz gaben 0.1275 g AgCl.
0.1173 g Substanz gaben 0.1423 g AgCl.
0.0985 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0197 g.
0.1039 g Substanz gaben 15.6 ccm N (23°, 710 mm).
0.1185 g Substanz gaben 17.4 ccm N (23°, 720 mm).

Ber.:	**Cr**	14.86			**Cl**	30.38		
Gef.:	**Cr**	14.89	14.92	14.78	**Cl**	30.06	30.31	30.00
Ber.:	**N**	15.97			**$4H_2O$**	20.53		
Gef.:	**N**	16.18	16.04		**$4H_2O$**	20.00		

2. Bromid, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]Br_3$.

Die näheren Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Salzes finden sich in *Ber.* **40** (1907), 3836. Hier soll zur Ergänzung noch kurz auf eine Reaktion des Bromids eingegangen werden, bei der eine Umlagerung aus der Cisreihe in die Transreihe stattfindet.

Stellt man die wässerige Lösung des Bromids unter einer Glasglocke neben ein Schälchen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so geht die ursprünglich orange Farbe der Lösung allmählich in rotviolett über und es scheiden sich dann die Krystalle des noch zur Cisreihe gehörigen Bromobisaquobromids $[Cr\,en_2.(O_2H_4)Br]Br_2$ aus. Läfst man nun das Ganze noch etwa 10 bis 14 Tage lang neben Bromwasserstoffsäure stehen, so sind die Bromobisaquobromidkrystalle zum grofsen Teil verschwunden und an deren Stelle befinden sich in der Flüssigkeit schöne, durchsichtige, grüne Täfelchen, die aus dem sauren Bromid der Transdibromoreihe bestehen. Durch doppelten Umsatz mit Natriumdithionat können sie in die glänzenden, flachen, grünen Nadeln des Transdibromodithionats übergeführt werden. Eine Brombestimmung dieses Salzes stimmte auf die Formel $[Cr\,en_2\,Br_2]_2S_2O_6$.

0.1446 g der bei 100° getrockneten Subst. gaben 0.1318 g AgBr.

Ber.:	**Br**	38.83
Gef.:	**Br**	38.79

Durch den Einflufs der rauchenden Bromwasserstoffsäure findet also ganz allmählich eine Umlagerung der Cissalze statt. Wirkt die Bromwasserstoffsäure nur kurze Zeit ein, dampft man etwa die wässerige Lösung des Cis-dibisaquobromids oder des Cis-bromobisaquobromids auf dem Wasserbade mit Bromwasserstoffsäure ein, so entsteht normalerweise violettes Cisdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$, dem keine Spur des grünen Isomeren beigemengt ist (siehe *Ber.* **40** (1907) 3836. 3837). Die entsprechenden Cissalze des Kobalts sind bekanntlich viel säureempfindlicher.[1]

3. Hexarhodanatochromiat, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2][Cr(SCN)_6], H_2O$.

Man gibt zu einer mit Essigsäure angesäuerten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung der äquiva-

[1] Über sonstige Umlagerungen in der Diäthylendiaminchromreihe siehe: *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 266.

lenten Menge von Kaliumchromrhodanid. Das Doppelsalz fällt dann als erdbeerfarbig rotes Pulver aus, welches mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt aus 0.9 g Bromid und 1.2 g Kaliumchromrhodanid 0.9 g Doppelsalz.

Analyse des lufttrockenen Salzes (es lag $1^1/_2$ Tage an der Luft).

0.1089 g Substanz gaben 0.1634 g AgSCN.
0.1125 g Substanz gaben 0.0256 g Cr_2O_3.

Ber.:	**Cr**	15.75	**SCN**	52.55
Gef.:	**Cr**	15.62	**SCN**	52.50

Beim Aufbewahren der Substanz über Phosphorpentoxyd fand Wasserabgabe unter gleichzeitiger Zersetzung statt.

4. Trioxalatochromiat, $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]\,[Cr(C_2O_4)_3],\,7\,H_2O$.

Man gibt zu einer wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Bromids der Reihe die wässerige Lösung von blauem, oxalsaurem Chromkali (in äquivalenter Menge). Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar; nach wenigen Minuten beginnt dann das Doppelsalz in reichlicher Menge in glänzenden, violettbraunen Blättchen auszukrystallisieren. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft. Das Salz ist völlig halogenfrei, in Wasser löst es sich schwer mit rötlichgrauer Farbe; dagegen ist es mit rotbrauner Farbe leicht löslich in einer wässerigen Lösung von Jodkalium. Beim Verdunsten der rotbraunen Lösung krystallisieren allmählich die langen, dicken, blauen Nadeln des oxalsauren Chromkali $[Cr(C_2O_4)_3]K_3,\,3\,H_2O$ aus; aufserdem scheiden sich noch kleine, gelborange Krystalle ab.

Analyse des lufttrockenen Salzes, $[Cren_2\,(O_2H_4)_2]\,[Cr(C_2O_4)_3]$, $7\,H_2O$.

0.1009 g Substanz zeigten über Phosphorpentoxyd einen Gewichtsverlust von 0.0186 g.
0.2353 g Substanz zeigten über Phosphorpentoxyd einen Gewichtsverlust von 0.0449 g.
0.1014 g Substanz gaben 0.0222 g Cr_2O_3.

Ber.:	**Cr**	15.18	**$7H_2O$**	18.36	
Gef.:	**Cr**	14.99	**$7H_2O$**	18.43	19.08

Analyse des über P_2O_5 getrockneten Salzes, $[Cren_2.(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$.

0.0825 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.1074 g Substanz gaben 0.0294 g Cr_2O_3.
0.0792 g Substanz gaben 7.1 ccm N (17°, 725 mm).

Ber.:	**Cr**	18.60		**N**	10.00
Gef.:	**Cr**	18.51	18.74	**N**	10.07

5. Oxalatodiäthylendiaminchrom-diaquodioxalatochromiat,
$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2].2\,H_2O = [Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$.

a) Man gibt zu einer gesättigten wässerigen Lösung von 1 g Oxalatochlorid $[Cr\,en_2\,(C_2O_4)]Cl$ eine gesättigte wässerige Lösung von 1 g rotem, oxalsaurem Chromkali $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]K.\,4\,H_2O$); dann fügt man zur Flüssigkeit noch das gleiche Volumen an absolutem Alkohol hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, gelbroten, glänzenden Krystallen aus. Man wäscht sie mit wenig Wasser und trocknet sie auf Ton an der Luft.

b) Man fügt zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g rotem, oxalsaurem Chromkali 1 g Oxalatochlorid hinzu. Verreibt man nun das Ganze, so geht zunächst das Chlorid in Lösung; bald aber beginnt dann die Abscheidung des Doppelsalzes.

Dieses Doppelsalz, isomer zu dem unter 4) besprochenen Körper, bildet kleine, gelbrote Krystalle oder ein gelbrotes, krystallinisches Pulver. Es ist völlig halogenfrei. In Wasser ist es, im Gegensatz zu seinem Isomeren, gut löslich, und zwar mit gelbroter Farbe. Dagegen löst es sich nicht in einer wässerigen Jodkaliumlösung. Schüttelt man es einige Zeit lang mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, so verwandelt sich das gelbrote Pulver allmählich in orangerotes Oxalatojodid $[Cr\,en_2\,(C_2O_4)]J$; durch Umfällen mit Jodkalium erhält man das letztere in den charakteristischen, leuchtend orangefarbenen Blättchen.

Analyse des lufttrockenen Salzes, $[Cr\,en_2\,(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2.(C_2O_4)_2]$.

Über Phosphorpentoxyd tritt nur geringfügiger Gewichtsverlust ein.

0.1074 g Substanz gaben 0.0295 g Cr_2O_3.
0.1339 g Substanz gaben 0.0361 g Cr_2O_3.
0.1197 g Substanz gaben 0.0320 g Cr_2O_3.

0.1137 g Substanz gaben 10.8 ccm N (23°, 727 mm).
0.1029 g Substanz gaben 9.5 ccm N (20°, 713 mm).

Ber.:	**Cr**	18.60			**N**	10.00	
Gef.:	**Cr**	18.81	18.46	18.30	**N**	10.48	10.09

b) Cis-hydroxoaquo-diäthylendiaminchromisalze und Cis-hydroxobisaquo-diäthylendiaminchromisalze.[1]

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\\text{OH}_2\end{matrix}\right]X_2 \text{ und } \left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\\text{O}_2\text{H}_4\end{matrix}\right]X_2.$$

1. Hydroxoaquodithionat, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$.

a) Darstellung aus Bromobisaquobromid (beste Methode). Man gibt zu 10 ccm Wasser 1 ccm Pyridin und 1 g Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.[2] Sobald das Salz mit roter Farbe in Lösung gegangen ist, was etwa 15 Minuten dauert, versetzt man die Flüssigkeit mit einem Überschufs von Natriumdithionatkrystallen. Innerhalb einer Stunde hat sich dann das basische Dithionat völlig abgeschieden. Man trennt es von den Natriumdithionatkrystallen durch Schlämmen mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt stark 0.6 g.

b) Darstellung aus Cisdichlorochlorid. Man erwärmt 0.5 g Cisdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl, H_2O$ mit 5 ccm Wasser. Sobald die ursprünglich violettrote Farbe der Lösung in orangerot umgeschlagen ist (Bildung von Cis-dibisaquobromid), kühlt man die Flüssigkeit auf gewöhnliche Temperatur ab und gibt nun 1 ccm Pyridin und einen Überschufs an Natriumdithionatkrystallen hinzu. Nach etwa 1 Stunde hat sich das basische Dithionat in einer Menge von etwa 0.2 g abgeschieden. Man befreit es von den beigemengten Natriumdithionatkrystallen durch Schlämmen mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft.

c) Darstellung aus Cis-hydroxobisaquobromid. Man gibt zu einer wässerigen Lösung von Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2.(O_2H_4)(OH)]Br_2$ Natriumdithionatkrystalle. Das basische Dithionat scheidet sich dann bald in quantitativer Ausbeute aus; die Reinigung des Salzes geschieht wie oben.

d) Eigenschaften des basischen Dithionats. Das basische Dithionat bildet kleine, bordeauxrote Nädelchen; es ist in Wasser

[1] Experimentell bearbeitet von Herrn R. Stern.
[2] Darstellung desselben siehe: *Ber.* **40** (1907), 3832.

schwer löslich, und zwar mit rosa Farbe. Die wässerige Lösung reagiert neutral.[1] Mit Silbernitrat erfolgt keine Fällung, ein Zeichen, dafs das Salz halogenfrei ist. Verreibt man das basische Dithionat mit Mineralsäuren, so entstehen die orangefarbenen Cis-dibisaquosalze; ebenso bilden sich die letzteren, wenn man zur wässerigen Lösung des basischen Dithionats Mineralsäuren gibt. Die rosa Farbe der Lösung schlägt dann sofort nach gelbrot um.

In einer wässerigen Chlorammonium- resp. Ammoniumsulfatlösung ist das basische Dithionat leicht löslich; ebenso löst es sich gut in einer wässerigen Kupferchloridlösung. Trägt man in eine wässerige Kupferchloridlösung portionenweise basisches Dithionat ein, so erstarrt plötzlich das Ganze zu einem dicken Brei. Beim Abpressen der Masse auf Ton bleibt ein blauviolettes Pulver zurück, das in Wasser löslich ist und sowohl Chrom wie Kupfer enthält.

Analyse des nach a) dargestellten Salzes (lufttrocken).

0.1184 g Substanz gaben 0.0242 g Cr_2O_3.
0.1589 g Substanz gaben 0.0327 g Cr_2O_3.

Ber.:	**Cr**	14.19	
Gef.:	**Cr**	13.99	14.09

Analyse des nach c) dargestellten Salzes (lufttrocken).

0.1170 g Substanz gaben 0.0247 g Cr_2O_3.
0.1099 g Substanz gaben 0.226 g Cr_2O_3.
0.1444 g Substanz gaben 0.1886 g $BaSO_4$.
0.1082 g Substanz gaben 15.3 ccm N (17°, 713 mm).
0.1008 g Substanz gaben 14.0 ccm N (21°, 714 mm).

Ber.:	**Cr**	14.19		**S**	17.43	**N**	15.26	
Gef.:	**Cr**	14.45	14.08	**S**	17.93	**N**	15.62	15.15

Analyse eines basischen Dithionats, bei dessen Darstellung im allgemeinen nach a) verfahren worden ist, mit der Modifikation, dafs eine konzentrierte wässerige Lösung von Natriumdithionat angewandt und die Ausscheidung des basischen Dithionats durch Zusatz von absolutem Alkohol bewirkt wurde.[2]

0.1260 g Substanz gaben 0.0264 g Cr_2O_3.
0.1272 g Substanz gaben 0.0262 g Cr_2O_3.
0.0771 g Substanz gaben 0.0161 g Cr_2O_3.

[1] Sie zeigt gegen Lackmus eine ganz schwach alkalische und auch eine ganz schwach saure Reaktion.

[2] Diese Analysen sind von Herrn T. G. Landd durchgeführt worden.

0.1172 g Substanz gaben 16.9 ccm N (21°, 717 mm).
0.0872 g Substanz gaben 0.1107 g $BaSO_4$.

Ber.:	**Cr**	14.19			**S**	17.43	**N**	15.26
Gef.:	**Cr**	14.35	14.10	14.30	**S**	17.43	**N**	15.79

Das basische Dithionat zeigte über P_2O_5 keinen Gewichtsverlust.

2. Hydroxobisaquochlorid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Cl_2$.

Zur Darstellung des basischen Chlorids gibt man zu einer möglichst konzentrierten, wässerigen Lösung des Cis-dibisaquochlorids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$ einen grofsen Überschufs von Pyridin. Es scheidet sich dann bald das Hydroxochlorid in kleinen roten Kryställchen aus, deren Farbe der des Hydroxodithionats der Reihe entspricht. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Salz ist in Wasser spielend mit tiefroter Farbe löslich; gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung bildet sich rein weifses Chlorsilber, dem keine Spur von Silberoxyd beigemengt ist; Jodkalium gibt einen Niederschlag von glänzenden, roten, kompakten bis blättchenartigen Krystallen des Jodids der Reihe. Verreibt man das basische Chlorid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht sofort orangerotes Cis-dibisaquochlorid.

Analyse (das Salz wurde neben $CaCl_2$ getrocknet; es zeigte keinen Gewichtsverlust).

0.0706 g Substanz gaben 0.0672 g AgCl.
0.1112 g Substanz gaben 0.0285 g Cr_2O_3.
0.1162 g Substanz gaben 0.1140 g AgCl.
0.1184 g Substanz gaben 0.0299 g Cr_2O_3.

Ber.:	**Cr**	17.60		**Cl**	23.98		
Gef.:	**Cr**	17.55	17.29	**Cl**	23.54	24.26	

Die Analysen beziehen sich auf zwei Proben verschiedener Darstellung.

3. Hydroxobisaquobromid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes siehe *Ber.* **40** (1907), 3834.

4. Hydroxobisaquojodid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]J_2$.

Man löst das Bromid der Reihe $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ in möglichst wenig Wasser und fügt festes Jodkalium hinzu. Es scheidet

sich dann bald das gesuchte Jodid in reichlicher Menge aus. Nach etwa einer Stunde wird die entstandene Krystallmasse abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. — Das basische Jodid läfst sich ferner direkt aus dem Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ darstellen. Man löst dasselbe unter schwachem Erwärmen in wenig Wasser, kühlt die Lösung auf gewöhnliche Temperatur ab und gibt Pyridin und dann festes Jodkalium hinzu. In kurzer Zeit ist das basische Jodid auskrystallisiert.

Das Jodid bildet schöne, bordeauxrote, glänzende, kompakte Krystalle; es ist in Wasser ziemlich gut löslich, erheblich leichter als das basische Jodid der Transreihe. Die wässerige Lösung ist schön rot gefärbt; sie reagiert neutral;[1] auf Zusatz von Silbernitrat entsteht reines Jodsilber, dem kein Silberoxyd beigemengt ist. Verreibt man das basische Jodid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht es in orangefarbenes Cis-dibisaquosalz über; behandelt man es mit Jodwasserstoffsäure, so bildet sich eine gelborange Lösung.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

a) Jodid, gewonnen aus dem basischen Bromid mit Jodkalium.

0.1186 g Substanz gaben 0.0194 g Cr_2O_3.
0.1068 g Substanz gaben 0.0174 g Cr_2O_3.
0.1100 g Substanz gaben 0.0180 g Cr_2O_3.
0.1559 g Substanz gaben 0.1534 g AgJ.
0.1376 g Substanz gaben 0.1348 g AgJ.
0.1156 g Substanz gaben 12.9 ccm N (22°, 719 mm).

Ber.:	**Cr**	10.87		**J**	53.02	**N**	11.69
Gef.:	**Cr**	11.20	11.15 11.20	**J**	53.19 52.95	**N**	12.22

b) Jodid, direkt aus Bromobisaquobromid dargestellt.

0.1040 g Substanz gaben 0.1026 g AgJ.
0.1924 g Substanz gaben 0.1893 g AgJ.

Ber.:	**J**	53.02	
Gef.:	**J**	53.33	53.18

Das Jodid zeigte über Phosphorpentoxyd keinen Gewichtsverlust.

[1] Sie zeigt gegen Lackmus eine ganz schwach alkalische und auch eine ganz schwach saure Reaktion.

c) Trans-dibisaquo-diäthylendiaminchromisalze und Trans-diaquo-diäthylendiaminchromisalze.[1]

$$\left[\begin{matrix}\text{en}\\ H_4O_2\end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix}O_2H_4\\ \text{en}\end{matrix}\right]X_3 \text{ und } \left[\begin{matrix}\text{en}\\ H_2O\end{matrix}\!\!>\!\!Cr\!<\!\!\begin{matrix}OH_2\\ \text{en}\end{matrix}\right]X_3.$$

1. Chlorid, $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$.

Zur Darstellung des Chlorids verreibt man das Trans-hydroxo-aquobromid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich sofort ein rötlichbraunes Pulver, welches man aus seiner konzentrierten, wässerigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure umfällt. Falls die Abscheidung des Chlorids schnell erfolgt, so erhält man auf diese Weise glänzende, flache, durchsichtige, braunstichig-orange Nadeln. Diese Krystalle verwittern schnell an der Luft, und mit Alkohol werden sie sofort matt; allem Anschein nach bestehen sie aus einem sauren Chlorid der Transdiaquoreihe, es gelang aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht, sie unverändert zur Analyse zu bringen. Die weiter unten folgenden Angaben über die Eigenschaften des Chlorids der Transdiaquoreihe beziehen sich sämtlich auf ein mit Alkohol gewaschenes, völlig verwittertes Produkt, in welchem das normale Trans-diaquochlorid $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ vorliegt.

Werden beim Umfällen des rohen Chlorids mit Salzsäure die Konzentrationsverhältnisse so gewählt, dafs die Abscheidung des Chlorids langsam erfolgt, so entstehen neben den flachen Nadeln noch durchsichtige, körnige, nicht verwitternde, braunorange Krystalle. Welche Hydratform des Diaquochlorids in den letzteren vorliegt, wurde noch nicht untersucht.

Das Trans-diaquochlorid löst sich in Wasser spielend mit schön oranger Farbe zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit. Versetzt man die stark abgekühlte Lösung des Chlorids in 10%iger Salpetersäure mit Silbernitrat, so findet sofort eine quantitative Abscheidung von Chlorsilber statt; das Filtrat des Chlorsilbers besitzt noch die ursprüngliche Lösungsfarbe des Transdiaquosalzes; wir müssen also allen drei Chloratomen des Chlorids primären Ionencharakter zuschreiben.

Auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zur konzentrierten wässerigen Lösung des Chlorids krystallisieren bald schöne, glänzende, flache, durchsichtige Nadeln von braunstichigoranger Farbe aus, die beim Waschen mit Alkohol nicht verwittern. Da sie chlorfrei sind,

[1] Unter Mitarbeit von Herrn R. Prade.

so liegt in ihnen das Nitrat der Transdiaquoreihe vor. Die Ausbeute an Nitrat ist fast quantitativ.

Fügt man zur konzentrierten wässerigen Lösung des Diaquochlorids Pyridin hinzu, so scheidet sich sofort das fleischfarbene, basische Chlorid der Reihe ab; auf Zusatz von Jodkalium zur konzentrierten wässerigen Diaquochloridlösung krystalliert das fleischfarbene, basische Jodid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$ aus.

Über die Umwandlung des Transdiaquochlorids in Transdichlorochlorid wurde folgendes konstatiert: Wird festes Transdiaquochlorid auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es allmählich in ein violettstichig graues Pulver über, welches sich spielend mit schmutzigroter Farbe in Wasser löst. Aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Jodkalium die graugrünen, glänzenden Blättchen des Transdichlorojodids $[Cr\,en_2\,Cl_2]J$ aus; die Mutterlauge derselben ist schmutzigrot gefärbt. Falls beim Erhitzen auch Cisdichlorochlorid entstanden wäre, so hätten sich mit Jodkalium violette Cisdichlorojodidkrystalle bilden müssen.

Dampft man die wässerige Lösung des Transdiaquochlorids nach dem Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man einen grünen Rückstand, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Jodkalium graugrünes Transdichlorojodid gibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur geht das Transdiaquochlorid in salzsaurer, wässeriger Lösung allmählich in Transdichlorsalz über, wie folgender Versuch zeigt: Eine konzentrierte wässerige Lösung des Transdiaquochlorids wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt; hierbei wurden die Konzentrations- und Mengenverhältnisse so gewählt, dafs keine Diaquochloridkrystalle ausfielen. Das Ganze blieb nun einige Tage lang bedeckt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hatten sich dann die charakteristischen, prachtvoll glänzenden, tafelförmigen, grünen Krystalle des sauren Transdichlorochlorids abgeschieden.

Während so das Transdiaquochlorid in stark saurer Lösung keine Umlagerungsreaktionen zeigt, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen, geht es, wie die folgende Versuchsserie ergibt, in nicht angesäuerter, wässeriger Lösung allmählich in ein Salz der Cisreihe über: Läfst man eine wässerige Lösung des Transdiaquochlorids etwa 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dampft dieselbe dann nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand in Wasser und gibt zur Lösung Jodkalium, so scheidet sich, wie bei der analogen Behandlung der

frisch bereiteten Chloridlösung, graugrünes Transdichlorojodid ab. Wird aber eine 24 Stunden alte wässerige Lösung des Transdiaquochlorids nach diesen Angaben aufgearbeitet, so erhält man schon ein Gemenge von graugrünem Transdichlorojodid und violettem Cisdichlorojodid, und nimmt man schliefslich eine wässerige Transdiaquochloridlösung, die etwa $2^1/_2$ Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden ist — sie ist dann violettstichig rot geworden —, so krystallisiert auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung des beim Eindampfen mit Salzsäure entstandenen Rückstandes reines, violettes Cisdichlorojodid aus, dem jetzt kein Transdichlorojodid mehr beigemengt ist.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich erfolgende Umlagerung des Transdiaquochlorids wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt. Kocht man die wässerige Lösung des Chlorids nur einige Male auf, dampft dann mit Salzsäure ein und versetzt die Lösung des Rückstandes mit Jodkalium, so scheidet sich schon reines, violettes Cisdichlorojodid ab, dem kein Transsalz mehr beigemengt ist.

Analyse. (Das Chlorid wurde vor der Analyse mehrfach mit Alkohol gewaschen und dann über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1282 g Substanz gaben 0.0302 g Cr_2O_3.
0.1070 g Substanz gaben 0.0256 g Cr_2O_3.
0.1200 g Substanz gaben 0.1619 g AgCl.
0.1024 g Substanz gaben 0.1370 g AgCl.
0.1042 g Substanz gaben 17.0 ccm N (21°, 710 mm).

Ber.:	**Cr**	16.56		**Cl**	33.85		**N**	17.80
Gef.:	**Cr**	16.13	16.38	**Cl**	33.36	33.08	**N**	17.70

2. Bromid, $[Cr\,en_2\,(OH_2)_2]Br_3$ und $[Cr\,en_2\,(O_2H_4)_2]Br_3$.

Verreibt man das Trans-hydroxoaquobromid $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so entsteht sofort ein braunoranges Pulver des gesuchten Bromids. Zur Reinigung wird das so erhaltene rohe Bromid in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute ist gut.

Das Bromid bildet schöne, glänzende, braunstichig orange, durchsichtige, prismatische Nadeln, die lange Zeit an der Luft aufbewahrt werden können, ohne dafs sie verwittern. Gemäfs den Ergebnissen der Analyse besitzen sie vier Moleküle Wasser. Behandelt

man die Krystalle mit Alkohol, so zerfallen sie zu einem hellrötlichbraunen Pulver, ebenso verwittern sie neben Phosphorpentoxyd; hierbei findet eine Abgabe von zwei Molekülen Wasser statt.

In Wasser ist das Bromid leicht mit schön oranger Farbe löslich; die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Löst man das Bromid bei 0° in 10%iger Salpetersäure und fügt dann Silbernitrat hinzu, so wird, ohne dafs eine Anderung der Lösungsfarbe eintritt, momentan sämtliches Brom als Bromsilber abgeschieden, ein Zeichen, dafs sich alle drei Bromatome des Salzes als Ionen verhalten.

Auf Zusatz von blauem, oxalsaurem Chromkali, $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, zur konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids entsteht keine Fällung; dagegen bildet sich mit Kaliumoxalat ein bräunlichoranger, pulveriger, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser nur schwer mit schwach rosa Farbe löst. Krystallisiert man ihn aus wenig warmem Wasser um, so erhält man glänzende, braunstichig orange Blättchen. Läfst man den mit Kaliumoxalat entstandenen, bräunlichorangen Niederschlag mitsamt der Mutterlauge mehrere Stunden stehen, so verschwindet er wieder und es bilden sich die glänzenden, roten, kompakten Krystalle des in Wasser unlöslichen Doppelsalzes $[Cr\,en_2(C_2O_4)_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$; durch Einwirkung einer wässerigen Jodkaliumlösung lassen sich die letzteren in das orangefarbene Oxalatojodid $[Cr\,en_2(C_2O_4)]J$ überführen.

Eine konzentrierte wässerige Bromidlösung gibt mit festem Rhodankalium bald eine Ausscheidung von durchsichtigen, prismatischen, bräunlichorangen Nadeln, die sich in Wasser gut mit oranger Farbe lösen. Hier liegt wohl das Rhodanid der Transdiaquoreihe vor. Löst man aber das Bromid in wenig Wasser, säuert mit Essigsäure an und fügt eine wässerige Rhodankaliumlösung im Überschufs hinzu, so erfolgt primär keine Fällung; erst im Verlaufe von einigen Tagen setzen sich einheitlich aussehende rote Krystalle ab. Dieselben sind schwer in Wasser löslich, lösen sich aber leicht mit roter Farbe in Pyridin. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem komplexen Rhodanatosalz zu tun.

Wird eine konzentrierte wässerige Lösung des Bromids mit Pyridin versetzt, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute die fleischfarbenen, glänzenden Blättchen des Transhydroxobromids $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. Das entsprechende Transhydroxojodid, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$, entsteht auf Zusatz von Jodkalium zur Lösung des Diaquobromids; Pyridinzugabe ist in diesem Falle nicht erforderlich.

Beim Eindampfen der mit Bromwasserstoffsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Bromids auf dem Wasserbade hinterbleibt ein grüner Rückstand. Derselbe löst sich in Wasser mit grüner Farbe; gibt man zu der grünen Lösung Jodkalium oder Natriumdithionat hinzu, so krystallisieren die charakteristischen, glänzenden, grünen Nadeln des Trans-dibromojodids $[Cr\,en_2\,Br_2]J$, resp. Transdibromodithionats $[Cr\,en_2\,Br_2]_2S_2O_6$ aus.

Erwärmt man das feste Trans-dibisaquobromid auf 100—120°, so entsteht ein Gemenge von Cis- und Transdibromobromid $[Cr\,en_2.Br_2]Br$; im Gegensatz dazu gibt das isomere Dibisaquobromid der Cisreihe unter den gleichen Bedingungen nur Cisdibromobromid. Beim Verreiben des Gemenges der beiden Dibromobromide mit wenig Wasser geht hauptsächlich das grüne Transdibromobromid in Lösung; auf Zusatz von Jodkalium zu der entstandenen Lösung krystallisiert grünes Transdibromojodid aus, welches nach einmaligem Umfällen mit Jodkalium rein ist. Der Rückstand löst sich in Wasser mit violetter Farbe; aus dieser violetten Lösung bildet sich mit Jodkalium ein Niederschlag der violetten, glänzenden Blättchen des Cisdibromojodids $[Cr\,en_2\,Br_2]J$.

Analyse des lufttrockenen Bromids: $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$.

0.1091 g Substanz gaben 0.0171 g Cr_2O_3.

0.1031 g Substanz gaben 0.1206 g AgBr.

0.1110 g Substanz gaben 11.6 ccm N (19°, 737 mm).

0.1477 g Subst. verloren über Phosphorpentoxyd 0.0111 g H_2O.

0.1132 g Subst. verloren über Phosphorpentoxyd 0.0082 g H_2O.

Ber.:	**Cr**	10.76	**Br**	49.58	**N**	11.60	**$2H_2O$** 7.45
Gef.:	**Cr**	10.73	**Br**	49.78	**N**	11.85	**$2H_2O$** 7.52 7.24

Brombestimmung des über P_2O_5 getrockneten Bromids: $[Cr\,en_2\,(OH_2)_2]Br_3$.

0.1050 g Substanz gaben 0.1324 g AgBr.

Ber.:	**Br**	53.56
Gef.:	**Br**	53.66

d) Trans-hydroxoaquo-diäthylendiaminchromisalze[1]

$$\left[\begin{matrix} en & OH \\ H_2O & Cr \\ & en \end{matrix}\right] X_2.$$

1. Bromid, $[Cr\,en_2\,(OH_2)(OH)]Br_2$.

a) Darstellung aus grünem Transdibromobromid (beste Methode).

[1] Unter Mitarbeit von Herrn R. Prade.

Läfst man die grüne, wässerige Lösung des Transdibromobromids[1] einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die ursprünglich grüne Farbe derselben verschwunden und in braunrot übergegangen. Nach etwa zwei Tagen sättigt man die Lösung mit Bromkalium und fügt das gleiche Volumen an Pyridin hinzu. Es bildet sich ein dicker, breiiger, hellfleischfarbener Niederschlag, den man nach einer Stunde absaugt; die Mutterlauge desselben ist stark violettrot gefärbt. Die Fällung besteht aus einem Gemenge von Bromkalium und dem gesuchten Transhydroxoaquobromid, man wäscht sie so lange mit wenig Wasser oder mit 50%igem Alkohol, bis das Bromkalium entfernt ist und trocknet dann den Rückstand auf Ton an der Luft.

b) Darstellung aus graugrünem Transdichlorochlorid.

Man löst das Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl, H_2O$ in wenig Wasser, erwärmt die Lösung zunächst etwas und kocht sie dann einmal ganz kurz auf. Es entsteht so eine violettstichigrote Lösung, die man abkühlt, mit Bromkalium sättigt und dann mit etwa dem gleichen Volumen Pyridin versetzt. Den entstandenen hellfleischfarbigen Niederschlag saugt man ab und behandelt ihn mit 50%igem Alkohol zur Entfernung des beigemengten Bromkaliums. Der Rückstand ist Transhydroxoaquobromid, identisch mit dem aus Transdibromobromid dargestellten Produkt.

c) Darstellung aus braunorangem Trans-dibisaquobromid.

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Transdibisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ einen Überschufs an Pyridin. Das Transhydroxoaquobromid scheidet sich sofort in sehr guter Ausbeute ab. Nach diesem Verfahren entsteht das basische Bromid in reinster Form; das Trans-dibisaquobromid wird am besten durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf nach a) dargestelltes Hydroxoaquobromid gewonnen.

d) Eigenschaften des basischen Bromids.

Das basische Bromid der Transreihe bildet kleine, glänzende, fleischfarbene Blättchen, die in Wasser gut mit gelbroter Farbe löslich sind. Seine wässerige Lösung reagiert neutral; auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich reines AgBr ab, dem kein Ag_2O

[1] Man nimmt hierzu die wässerige Lösung, die entsteht, wenn man in die wässerige Aufschlämmung des Quecksilberbromiddoppelsalzes $[Cr\,en_2Br_2]Br, HgBr_2$ Schwefelwasserstoff einleitet; sie enthält freie HBr und ist dadurch stabilisiert. (Siehe: *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 286.

beigemengt ist. Gibt man zur wässerigen Lösung des basischen Bromids irgend eine Mineralsäure hinzu, so schlägt die Farbe der Lösung sofort unter Bildung von Aquosalzen von gelbrot nach rötlichgelb um. Beim Verreiben des festen basischen Bromids mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht sofort braunoranges Trans-dibisaquobromid, charakteristisch verschieden, auch in der Art der Abscheidung,[1] vom rotorangen Cisdibisaquobromid.

Durch doppelten Umsatz des basischen Bromids in wässeriger Lösung mit Jodkalium bildet sich das entsprechende basische Jodid, und zwar in Form seidenglänzender, fleischfarbener Blättchen.

Erhitzt man das Transhydroxobromid mehrere Stunden lang auf 110—120°, so bleibt es völlig unverändert; in derselben Zeit ist das basische Bromid der Cisreihe in das blauviolette Dioldichrombromid übergegangen.

Analyse des lufttrockenen Salzes.

0.1032 g Substanz gaben 0.1064 g AgBr.
0.1056 g Substanz gaben 0.0220 g Cr_2O_3.
0.1114 g Substanz gaben 15.7 ccm N (21°, 719 mm).

Ber.:	**Cr**	14.19	**Br**	43.59	**N**	15.26
Gef.:	**Cr**	14.26	**Br**	43.87	**N**	15.48

2. Jodid, $[Cr\,en_2\,(OH_2)(OH)]J_2$.

Zur Darstellung des basischen Jodids gibt man zu einer wässerigen Lösung des Bromids der Reihe Jodkalium hinzu. Das Jodid krystallisiert dann in guter Ausbeute in seidenglänzenden, fleischfarbenen Blättchen aus.

Das basische Jodid ist in Wasser sehr schwer mit gelbroter Farbe löslich. Die wässerige Lösung reagiert neutral; versetzt man sie mit Silbernitrat, so scheidet sich reines Silberjodid ab, dem kein Silberoxyd beigemengt ist.

Verreibt man das basische Jodid mit Bromwasserstoffsäure, so bildet sich sofort Transdibisaquosalz.

Analyse des lufttrockenen Jodids:

0.1480 g Substanz gaben 0.1507 g AgJ.
0.1258 g Substanz gaben 0.0212 g Cr_2O_3.

[1] Die festen Transhydroxokörper geben mit konz. Säuren pulverförmige Aquosalze, während sich aus den festen Cishydroxokörpern die Aquosalze sofort in grobkrystallinischer Form bilden.

Ber.: **Cr** 11.30 **J** 55.09
Gef.: **Cr** 11.54 **J** 55.04

3. Dithionat, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$.

Man fügt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Trans-hydroxoaquobromids $[Cr\,en_2(OH_2)(OH]Br_2$ einen Überschufs an festem Natriumdithionat, schüttelt einige Male um und läfst das Ganze etwa $^1/_2$ Stunde lang stehen.[1] Es haben sich dann prismatische bis kompakte fleischfarbene Krystalle abgesetzt; sie werden mechanisch von den Natriumdithionatkrystallen getrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Sollte das so gewonnene basische Dithionat noch nicht ganz bromfrei sein, so mufs es noch einmal mit Natriumdithionat umgefällt werden. Die Ausbeute ist schlecht.

Die Farbennuance des basischen Dithionats ist etwas weniger rotstichig als die des entsprechenden Bromids und Jodids. In Wasser ist es ziemlich gut mit gelbroter Farbe löslich, und zwar erheblich leichter als das Cis-Isomere. Die wässerige Lösung reagiert neutral, sie zeigt gegen rotes Lackmus eine ganz minimal alkalische, und gegen blaues Lackmus eine ganz minimal saure Reaktion.[2]

Analyse des lufttrockenen Salzes. (Die analysierten Substanzproben bestanden aus kleinen kompakten Krystallen.)

0.0819 g Substanz gaben 0.1034 g $BaSO_4$
0.0504 g Substanz gaben 0.0106 g Cr_2O_3.

Ber.: **Cr** 14.19 **S** 1743
Gef.: **Cr** 14.40 **S** 17.34

Meinem Assistenten Herrn Dr. Prade danke ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe.

[1] Man darf die Lösung nicht allzulange stehen lassen, da sich die primär gebildeten Krystalle allmählich unter Violettfärbung der Flüssigkeit auflösen.

[2] Dasselbe gilt für das Bromid und Jodid der Reihe.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Über den Einfluſs der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung.

Von

Alfred Benrath.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich darauf hingewiesen, daſs in wässeriger Lösung ein Gemisch von Kupferchlorid und Cadmiumchlorid eine geringere Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, als diejenige sein würde, welche sich als Summe der Erniedrigungen, die durch die einzelnen Komponenten bewirkt werden, berechnet, während der Siedepunkt in normaler Weise erhöht wird. Hieraus könnte man der van't Hoffschen Theorie der Lösungen gemäſs schlieſsen, daſs die beiden Salze sich in Lösung in der Kälte zu Komplexen vereinigen, welche bei höherer Temperatur zerfallen. Da die bisher beobachteten Komplexbildungen exothermische Reaktionen sind, so lieſs sich dieses Ergebnis voraussehen, denn wenn sich der Komplex überhaupt spaltet, so muſs diese Spaltung mit der Temperatur zunehmen, wenn nicht unvorhergesehene Störungen eintreten.

Spekulationen über die Frage, ob die Moleküle der Salze einzeln oder als Komplexe in der Lösung vorhanden sind, werden aber immer zu fraglichen Resultaten führen, da wir über die Funktionen der Moleküle in einer Lösung ebensowenig erfahren können, wie über die der Atome im Molekül. Wir können wohl sagen, daſs sich die Auflösung eines Salzgemisches ebenso verhält, wie die des komplexen Salzes, aber nicht, daſs die Moleküle des letzteren als solche in der Lösung vorhanden sind. Da zahllose Versuche zeigen, daſs aus einer Lösung unter wenig veränderten Bedingungen verschiedene Komplexe ausfallen können, so ist es zweckmäſsig, anzunehmen, Lösungen seien einheitliche Verbindungen,

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 329.

Phasen, deren Grenzfälle die „chemisch reinen“ Stoffe sind, von denen sich die unter den gegebenen Bedingungen existenzfähigen abscheiden. Da es sich also bei Temperaturänderungen nicht um Änderungen des aufgelösten Stoffes, sondern um solche der ganzen Lösung handelt, so erscheint es nicht überflüssig, an einer Reihe von Salzgemischen zu prüfen, ob sich ihre Lösungen bei Temperaturänderungen so verhalten, wie man es mit Hilfe der VAN'T HOFF-schen Theorie voraussehen kann. Folgende Versuche zeigen, dafs das tatsächlich der Fall ist.

Die Abweichung der gefundenen Siedepunktserhöhung von der aus den Partialerhöhungen berechneten ist nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konzentration der Komponenten abhängig. Zur Orientierung untersuchte ich das Verhalten von Chloriden in Chlornatriumlösungen von verschiedenen Konzentrationen, wobei sich herausstellte, dafs die Siedepunktserhöhung, die eine bestimmte Menge eines Chlorids hervorruft, mit der Konzentration der Chlornatriumlösung entweder zu- oder abnimmt. In folgender Tabelle bedeuten die Zahlen der Horizontalreihen die Siedepunktserhöhung, die durch die darüber in der ersten Reihe stehenden Mengen von Chloriden in 100 g Wasser hervorgerufen wird, in dem die in der ersten Vertikalreihe verzeichneten Mengen Chlornatrium aufgelöst sind.

	2 g NaCl	2.55 g KCl	4.615 g $CuCl_2$	8.103 g $CoCl_2.6\,aq$	7.487 g $CdCl_2.2\,aq$	9.265 g $HgCl_2$
0 g	0.300	0.273	0.305	0.385	0.222	0.180
5 g	0.367	0.331	0.358	0.408	0.107	−0.045
10 g	0.395	0.360	0.405	0.477	0.035	−0.100
15 g	0.427	0.391	0.450	0.561	−0.013	−0.125

Da sich nun Kobalt- und Kupferchlorid dem Natriumchlorid analog verhalten, so kann man bei ihnen nicht von Komplexbildung reden, auch nicht bei so hohen Konzentrationen der Chlornatriumlösung, dafs schon deutlicher Farbenumschlag wahrzunehmen ist.[1]

In alkoholischer Lösung ruft eine Anzahl von Salzgemischen, die es in wässeriger Lösung nicht tun, abnorm kleine Siedepunktserhöhung hervor, eine Tatsache, die man den ABEGG-BODLÄNDER-schen Vorstellungen gemäfs mit der geringen Dissoziation der Salze in Verbindung bringen kann. Da viele Chloride in Alkohol unlöslich sind, so ist eine systematische Untersuchung dieser Verhält-

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 328.

nisse unmöglich. Jedenfalls aber zeigte sich, dafs aufser Gemischen von Lithiumchlorid mit Quecksilber-, Cadmium- und Zinkchlorid, auch solche mit Kupfer- und mit Kobaltchlorid abnorm kleine Siedepunktserhöhungen bewirken, während sich ein Gemisch von Lithium- und Calciumchlorid normal verhält. Darauf, dafs Kobaltchlorid mit Calciumchlorid in alkoholischer Lösung Komplexe bildet, haben schon Donnau und Basset[1] hingewiesen.

In folgender Tabelle zeigt die erste horizontale Zahlenreihe die Siedepunktserhöhungen, welche von den darüber stehenden Mengen der Chloride in 100 g Alkohol bewirkt werden, die zweite diejenigen, welche eine Mischung dieser Mengen mit 2 g LiCl.2 aq hervorruft, während die dritte die Summe der Erhöhungen, die durch die einzelnen Komponenten hervorgerufen werden, bezeichnet. Während diese Zahl bei Calciumchlorid kleiner ist als die darüber stehende, ist sie bei Kupfer- und bei Kobaltchlorid gröfser.

2 g LiCl.2 aq	10 g $CaCl_2$	11.13 g $CoCl_2$.6 aq	6.353 g $CuCl_2$
0.465	0.680	0.240	0.460
	1.340	0.630	0.800
	1.145	0.705	0.925

Man darf also Schlüsse, die man aus dem Verhalten von Salzgemischen in einem Lösungsmittel gezogen hat, nicht ohne weiteres auf ein anderes übertragen.

Folgende Versuche wurden mit wässerigen Lösungen angestellt. Nur der Einflufs der Konzentration und der Temperatur wurden berücksichtigt.

Einige Gemische von Nitraten, die nach den Untersuchungen von Le Blanc und Nayes[2] abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, verhalten sich bei Siedetemperatur normal. Der Siedepunkt, den 4.04 g KNO_3 in einer Lösung von bezw. 2 g KNO_3, 6.62 g $Pb(NO_3)_2$, 4.23 g $Sr(NO_3)_2$ in 100 g Wasser hervorriefen, betrug bezw. 0.335°, 0.335°, 0.360°. Die Vergleichsbestimmung wurde nicht in reinem Wasser, sondern in verdünnter Salpeterlösung ausgeführt, weil Salzlösungen gleichmäfsiger sieden als reines Wasser.

Da die Komplexbildung mit steigender Konzentration zunimmt, so könnte man annehmen, es sei gleichgültig, wenn man dieselbe Wirkung erzielen will, welche Komponente man im Überschufs anwendet. Das ist aber in einer Lösung eines Gemisches von Cad-

[1] *Trans. Chem. Soc.* **81** (1902), 939.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1896), 385.

miumchlorid und Alkalichlorid nicht der Fall, da ein Gemisch von wenig Alkalichlorid und viel Cadmiumchlorid den Siedepunkt in normaler Weise erhöht, während ein Gemisch von wenig Cadmiumchlorid und viel Alkalichlorid abnorm kleine Siedepunktserhöhung bewirkt.

Folgende Tabelle zeigt den Einflufs, den verschiedene Mengen von Natrium- und von Kaliumchlorid auf den Siedepunkt einer Cadmiumchloridlösung ausüben, welche 43.8 g $CdCl_2.2\,aq$ in einem Liter Wasser aufgelöst enthält. In Tabelle A zeigt die erste Horizontalreihe die angewandten Mengen Chlorkalium, die zweite die Siedepunktserhöhungen, welche durch diese Mengen in 104.4 g der Lösung, die dritte die Erhöhungen, die durch diselben Mengen in 100 g Wasser hervorgerufen werden. Tabelle B weist in derselben Anordnung die analogen Zahlen für Chlornatrium auf.

Tabelle A.

0.745	1.49	2.235	2.98	5.96
0.070	0.147	0.220	0.295	0.572
0.075	0.145	0.240	0.316	0.660

Tabelle B.

1.170	2.340	4.480	5.265	5.85
0.160	0.330	0.625	0.715	0.833
0.160	0.335	0.660	0.800	0.925

Es ist also ein grofser Überschufs an Alkalichlorid nötig, ehe die Anzeichen einer Komplexbildung bemerkbar sind.

Folgende Tabelle zeigt die Änderung des Siedepunktes einer $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung unter dem Einflusse nachstehender Mengen von Cadmiumchlorid. Angewandt wurden 101.2 g der Lösung. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie die der oben stehenden.

2.19	4.38	6.57	8.76	10.95
0.075	0.150	0.200	0.250	0.290
0.075	0.150	0.200	0.250	0.290

Cadmiumchlorid ruft also in der Lösung dieselbe Siedepunktserhöhung wie in reinem Wasser hervor, eine Tatsache, die man so deuten kann, dafs unter den bei diesem Versuch gewählten Bedingungen die beiden Salze nur unmerklich zu Komplexen zusammentreten.

Bemerkenswert ist aber, dafs der Siedepunkt konzentrierter Cadmiumchloridlösungen niedriger liegt, als er liegen müfste, wenn

die Siedepunktsänderungen den Konzentrationsänderungen proportional verliefen. Man kann diese Abweichung[1] so deuten, als vereinigten sich die Cadmiumchloridmoleküle miteinander zu Komplexen, und als sei die Neigung zur Autokomplexbildung gröfser als die zur Komplexbildung mit Alkalichloriden.

Gefrierpunktsbestimmungen zeigen, dafs bei niedriger Temperatur die Annahme, Cadmiumchlorid bilde Autokomplexe und zugleich Komplexe mit Alkalichloriden, zulässig ist.[2] Folgende Tabelle zeigt die Änderung der Gefrierpunktserniedrigung, die wechselnde Mengen von Cadmiumchlorid in einer $^1/_5$-norm. Chlornatriumlösung hervorrufen. Die Anordnung ist dieselbe wie die der anderen Tabellen.

2.19	4.38	6.57	8.76
0.340	0.600	0.805	0.950
0.376	0.640	0.890	1.147

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt eine anschauliche Erklärung für das Verhalten der Salzgemische in Lösung. Nur das undissoziierte Molekül des Cadmiumchlorids verbindet sich mit den Chlorionen eines Chlorids zu komplexen Anionen. Da nun Cadmiumchlorid in Lösung merklich dissoziiert ist, so ist zuerst ein Überschufs von Chlorionen nötig, der die Dissoziation zurückdrängt, und dann erst kann die Addition vor sich gehen. Da nun die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt, so ist auch eine gröfsere Menge von Chlorionen zu ihrer Zurückdrängung nötig, bei gleicher Konzentration also die Komplexbildung bei höherer Temperatur geringer als bei niederer. Diese Erklärung hat allerdings eine schwache Seite, nämlich die, dafs man mittels der osmotischen Methoden das Wachsen der Dissoziation mit der Temperatur nicht nachweisen kann, da die Zahlen, die man findet, wenn man die üblichen Konstanten den Berechnungen zugrunde legt, entweder auf ein Gleichbleiben oder ein Zurückgehen der Dissoziation mit steigender Temperatur hindeuten. Wenn auch die Hydrathypothese von Biltz und Jones diese Widersprüche prinzipiell aus dem Wege räumt, so ist sie doch noch zu unbestimmt, da sie noch keine einwandfreie Annahme über den Grad der Ionenhydration gestattet.

Ein in Lösung weniger dissoziiertes Chlorid wie Mercurichlorid, müfste demnach stärker zur Komplexbildung neigen als Cadmium-

[1] Vergl. Hittorf, *Pogg. Ann.* **106**, 337. — Kistiakowski, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1896), 109.

[2] Vergl. Kistiakowski, l. c.

chlorid. Da weiter in diesem Fall der Neutralteil des Anions schon an sich undissoziiert ist, und die Konzentration der Kationen sich durch die Komplexbildung nicht ändert, was Le Blanc und Noyes[1] mittels Verseifungsbestimmungen nachgewiesen haben, so kann man aus der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung berechnen, welchen von den in fester Form bekannten Komplexen man in Wasser auflösen mufs, wenn man dieselbe Wirkung erzielen will. Daraus aber, dafs man dieselbe Lösung durch Auflösen von einander verschiedener Salze herstellen kann, darf man ebensowenig schliefsen, dafs diese Salze als solche in der Lösung vorhanden sind, wie man auf das Vorhandensein bestimmter Komponenten in einer chemischen Verbindung schliefsen darf, die man nach verschiedenen Methoden darstellen kann. Ebensowenig wie man in Bleisulfat, das aus $PbO + SO_3$ und aus $PbO_2 + SO_2$ entstehen kann, diese Komponenten als fertig gebildet vorhanden annimmt, ebensowenig darf man in einer Lösung, die durch Auflösung von $2NaCl + HgCl_2$ und von Na_2HgCl_4 entsteht, eine dieser Komponenten als vorhanden voraussetzen. Eine Lösung ist eben kein Gemisch sondern eine chemische Verbindung, die unter Energietönung entsteht. Die Theorien, welche die Lösungen als Gemische „chemisch reiner", d. i. nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzter Verbindungen auffassen, sind methodisch zweckmäfsig, widersprechen aber in vielen Punkten der Erfahrung.

Le Blanc und Noyes[2] weisen darauf hin, dafs sich im Maximum zwei Moleküle Chlorwasserstoff oder Chlornatrium in wässeriger Lösung an ein Molekül Mercurichlorid anlagern, während Kaliumchlorid sich in weit höherem Mafse anzulagern vermag. Da diese Autoren die Änderung, die wechselnde Mengen von Sublimat in $^1/_1$-Normallösungen der Chloride hervorrufen, bestimmten, und so für die Chlorkaliumlösung den Grenzwert nicht erreichten, da die Lösung bald in bezug auf den Komplex $KHgCl_3$ gesättigt war, so habe ich diese Untersuchungen in der Weise ergänzt, dafs ich wechselnde Mengen der Chloride zu einer $^1/_5$-norm. Sublimatlösung hinzufügte. Die Anordnung der Tabellen ist dieselbe wie die der früher mitgeteilten.

Tabelle A zeigt die Versuche mit Chlornatrium, Tabelle B mit Chlorkalium.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1896), 389 ff.

[2] l. c.

Tabelle A. NaCl.

0.585	1.17	1.755	2.340	3.510	4.095	4.680	5.85	6.435
0.362	0.685	1.010	1.310	1.895	2.275	2.600	3.375	3.730
0.370	0.734	1.080	1.420	2.100	2.465	2.800	3.575	3.930

Tabelle B. KCl.

1.490	3.725	4.470	5.215	7.450	11.185
0.660	1.220	1.505	2.140	3.162	4.700
0.705	1.412	1.705	2.350	3.400	5.100

Während die Differenz zwischen der Erniedrigung, die Chlornatrium in reinem Wasser und in Sublimatlösung hervorruft, 0.200° nicht überschreitet, steigt sie bei Chlorkalium bis 0.400° an. Die Lösungen verhalten sich also so, als sei neben NaCl der Komplex Na_2HgCl_4 und neben KCl der Komplex K_4HgCl_6 aufgelöst worden. Darauf dafs NaCl sich gegen Sublimatlösung anders verhält als KCl haben zuerst Le Blanc und Noyes,[1] nachher Sherrill[2] hingewiesen.

Nicht nur bei Gefrier- sondern auch bei Siedetemperatur tritt diese Verschiedenheit zutage. Folgende Tabellen zeigen die Siedepunktserhöhungen, die wechselnde Mengen von Chlornatrium und von Chlorkalium in einer $^1/_5$-norm. Sublimatlösung hervorrufen.

Tabelle A. NaCl.

0.585	1.170	1.755	2.340	5.85
0.093	1.160	0.240	0.305	0.885
0.080	1.160	0.250	0.335	0.925

Tabelle B. KCl.

0.745	1.490	2.235	2.980	3.725	7.45
0.085	0.145	0.220	0.260	0.342	0.817
0.070	0.145	0.235	0.295	0.380	0.860

Die Differenz zwischen der Siedepunktserhöhung, welche die $^1/_1$-norm. Chlornatriumlösung reinem Wasser gegenüber zeigt, und derjenigen, welche das Gemisch von Chlornatrium und Sublimat hervorbringt, beträgt 0.040° = 4.3% der Gesamterhöhung, für die $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung 0,043° = 5%, beim Gefrierpunkt beträgt diese Differenz für Chlornatrium 0.200° = 5,6%, für Chlorkalium 0.238° = 7%. Also auch in diesem Falle wirkt die Temperaturerhöhung der Komplexbildung entgegen.

[1] l. c.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 733.

Zusammenfassung.

Gemische von Salzen, die in fester Form Komplexe miteinander bilden, und die den Gefrierpunkt ihrer Lösungen so beeinflussen, als sei nicht das Salzgemisch, sondern das komplexe Salz aufgelöst worden, üben auf den Siedepunkt einen verhältnismäfsig geringeren Einflufs in dieser Hinsicht aus.

Der VAN'T HOFFschen Theorie der Lösungen gemäfs könnte man diese Tatsache so deuten, als verringere Temperaturerhöhung die Komplexbildung in Lösung.

In „schwach dissoziierenden" Lösungsmitteln, wie Alkohol, reagieren viele Salzgemische, die sich in wässeriger Lösung normal verhalten, als seien die Bestandteile zu Komplexen zusammengetreten.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1908.

Über die Hydrolyse wässeriger Lösungen von Ammoniumrhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden.

Von

Hermann Grossmann.

Alle Ammoniumsalze, auch die starker Säuren, erleiden in wässeriger Lösung, besonders bei höherer Temperatur, merkbare Hydrolyse. Diese läfst sich qualitativ leicht durch die saure Reaktion der Neutralsalzlösung erkennen und beruht auf der meist leichteren Flüchtigkeit des einen Hydrolysenproduktes, des Ammoniaks, gegenüber den Säuren. Quantitative Messungen über den Grad der Hydrolyse, die allgemein nach dem Schema

$$x\,NH_4R \rightleftharpoons (x-n)\,NH_4R + n\,NH_3 + n\,HR$$

verläuft, sind erst in letzter Zeit, besonders durch Naumann und Rücker[1] angestellt worden nach einer Methode, welche zuerst Naumann und Müller[2] beschrieben haben. Eine genaue Proportionalität zwischen dem Hydrolysengrad eines Ammoniumsalzes und der Stärke der ihm zugrunde liegenden Säure existieren übrigens nicht. Verhältnismäfsig gering ist die Spaltung jedenfalls bei den stärksten anorganischen Säuren, der Salzsäure, der Bromwasserstoffsäure usw. und auch der Rhodanwasserstoffsäure. Ammoniumsalze schwächerer Säuren dagegen werden beim Abdampfen wässeriger Lösungen relativ leicht zersetzt. So zerfällt eine Lösung von neutralem Ammoniumfluorid NH_4Fl sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und liefert das saure Fluorid $NH_4Fl.HFl$. Auf diesem Zerfall beruht auch die seinerzeit von von Helmolt[3] nachgewiesene Möglichkeit, Ammoniumdoppelfluoride auch äufserst schwacher Basen, wie

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **74** (1905), 249.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **74** (1905), 215.

[3] *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 115.

z. B. Aluminiumhydroxyd, durch Kochen der Hydroxyde mit Ammoniumfluoridlösung zu erhalten, was dagegen bei den Ammonsalzen der starken Säuren mit diesen schwachen Basen nicht gelingt, wo die Hydrolyse meist unter 0.05% bleibt. (NAUMANN und RÜCKER.)

Viel weitgehender aber verläuft die hydrolytische Spaltung der Ammonsalze auch der starken Säuren, wenn man die Hydrolysenprodukte nicht auf physikalischem Wege (durch Fortkochen) entfernt, sondern sie auf chemischem Wege beseitigt, was durch Kochen der Lösungen mit Metallhydroxyden geschehen kann. Die Tatsache, dafs Ammoniumsalze Oxyde, Metallhydroxyde und auch Carbonate in erheblichem Mafse zu lösen vermögen, ist schon lange bekannt.[1] Über den Mechanismus dieser Reaktion, welche bei Anwesenheit verschiedener Metallhydroxyde durchaus nicht immer im gleichen Sinne verläuft, liegen aber verhältnismäfsig wenige, zum Teil einander widersprechende Arbeiten vor. Die Einwirkung der Metallhydroxyde auf ein Ammoniumsalz kann nämlich in folgenden drei Richtungen verlaufen, falls man von dem vierten Fall absieht, wo praktisch überhaupt keine Reaktion eintritt.

$$\text{I. } MeOH + NH_4R \rightleftharpoons MeR + NH_3 + H_2O$$

$$\text{II. } MeOH + NH_4R \rightleftharpoons [MeNH_3]R + H_2O$$

$$\text{III. } MeOH + 2NH_4R \rightleftharpoons NH_4[MeR_2] + H_2O.$$

Auf diese Mannigfaltigkeit der Reaktionsmöglichkeiten bei einem Metallhydroxyd hat man bisher kaum Rücksicht genommen, sondern zu einseitig meist einen bestimmten Reaktionsverlauf als allein mafsgebend betrachtet. Tatsächlich aber liegen Fälle vor, wo eine Superposition der verschiedenen Reaktionen eintritt. Ferner hat man mit Unrecht meist die Annahme gemacht, dafs die Reaktionen der Hydroxyde des Magnesiums, Mangans, Zinks, Nickels, Kobalts und Kupfers auf Ammoniumsalze gleichmäfsig nach einem Schema verlaufen, obwohl vereinzelte Beobachtungen in der Literatur vorlagen, welche dieser Ansicht widersprachen.

In seiner bereits zitierten Arbeit über Ammoniumdoppelfluoride schildert VON HELMOLTZ die Reaktion des Zinkhydroxyds auf Ammoniumchlorid in folgender Weise: Zinkoxyd treibt als eine starke(?) Base aus dem Salmiak Ammoniak aus, begibt sich an seine Stelle und bildet ein Doppelsalz, welches leicht löslich ist und beim Ver-

[1] GMELIN-KRAUT, Handbuch (1872), II, 1, S. 569; vergl. auch SANTI, *Bolletino farmaceutico* **43**, p. 673; *Chem. Centrbl.* **1904** II, 1624.

dunsten der Lösung in krystallisierter Form gewonnen werden kann. Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$ZnCl_2 + 4NH_4Cl = ZnCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Nun hat aber bereits früher ANDRÉ[1] in einer eingehenden Studie über Ammoniakadditionsprodukte und Oxychloride des Magnesiums und Zinks nachgewiesen, dafs beim Kochen von Ammoniumchlorid mit Zinkoxyd nicht das Doppelchlorid $(NH_4)_2ZnCl_4$ entstehe, sondern ein Ammoniakadditionsprodukt, dessen Zusammensetzung in fester Form je nach der Konzentration der Lösung und der Dauer des Erhitzens variierte. Hier lag also ein bisher nicht gelöster Widerspruch vor. Es sei noch erwähnt, dafs die durchaus richtigen Angaben von ANDRÉ das Zinkoxyd nicht als eine starke Base erscheinen lassen, sondern als eine schwache, indem das Zinkion als ein Ion von schwacher Elektroaffinität sich mit NH_3 zu einem komplexen Ion vereinigt.

Angaben über die Einwirkung von Metallhydroxyden auf Ammoniumrhodanid liegen von FLEISCHER[2] vor, und diese Untersuchung zeigt im Gegensatz zu der gewöhnlich geäufserten Auffassung durchaus keine Übereinstimmung in dem Verhalten der Hydroxyde der von ihm untersuchten zweiwertigen Metalle. Diese ergänzungsbedürftigen Angaben von FLEISCHER bildeten nun den Ausgangspunkt meiner Studien und führten zu dem Ergebnis, dafs in der Tat eine viel gröfsere Mannigfaltigkeit in den Reaktionen der Metallhydroxyde auf Ammoniumrhodanid und wohl allgemein auf Ammonsalze besteht, als man bisher vermutete. Sie bilden insofern eine Bestätigung und Erweiterung der Arbeiten von W. HERZ,[3] als sie zeigen, dafs die Komplikation, auf welche dieser Forscher bei physikalisch-chemischem Studium der Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur traf, doch bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt werden können, und zwar durch die Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche bei vollständiger Absättigung von Ammonsalzen und Metallhydroxyden in der Siedehitze erhalten werden können.

Um möglichst vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde stets die Einwirkung von frisch gefällten und gut ausgewaschenen Hydr-

[1] *Ann. chim. phys.* [6] **3** (1884), 85.
[2] *Lieb. Ann.* **179** (1875), 225.
[3] *Z. anorg. Chem.* **20**, 243; **22**, 297; **23**, 222; **24**, 123; **38**, 138.

oxyden auf siedende 10%ige Lösungen von Ammoniumrhodanid studiert und solange gekocht, bis nichts mehr aufgenommen wurde, wobei das verdampfende Wasser während der Absättigung stets wieder ersetzt wurde. Hierbei wurden folgende Reaktionen beobachtet:

a) Es wurde sämtliches Ammonsalz zersetzt, so dafs aus dem Filtrat die Rhodanide der Metalle, welche in Form ihrer Hydroxyde zur Reaktion gebracht wurden, im reinen Zustand erhalten werden konnten. Dies war der Fall bei den Alkalimetallen, den Metallen der alkalischen Erden, dem Lithium und dem Magnesium, d. h. bei denjenigen Elementen, welche im Sinne der ABEGG-BODLÄNDERschen Auffassung als stark elektroaffin anzusehen sind. Besonders bemerkenswert ist diese Reaktion für das Magnesium, dessen Hydroxyd in reinem Wasser bekanntlich aufserordentlich schwer löslich ist. Nach FLEISCHER sollten beim Magnesium ähnliche ammoniakhaltige Verbindungen wie beim Zink existieren, über die allerdings nähere Angaben von ihm nicht gemacht worden sind. Tatsächlich aber entsteht nur das schon von MEITZENDORF[1] auf anderem Wege erhaltene Magnesiumrhodanid $Mg(SCN)_2\,4\,H_2O$.

1.3300 g S ergaben 0.831 g $MgSO_4$.

Für $Mg(SCN)_2\,4\,H_2O$ berechnet 11.81% Mg, gefunden 12.02% Mg.

Dieses Ergebnis, nach dem die oben geschilderte Reaktion beim Magnesium nicht zur Bildung von komplexen Ionen führt, steht auch in voller Übereinstimmung mit den Resultaten von LOVÉN[2] und HERZ und MUHS.[3] Es liegen tatsächlich die Verhältnisse beim Magnesium einfacher als bei den anderen Metallen. Die gröfste Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion weist in chemischer Hinsicht das ebenfalls stark elektropositive zweiwertige Manganion auf. Allerdings führte die Reaktion des Manganhydroxyds auf Ammoniumrhodanid nicht zur Bildung von reinem Manganrhodanid, da immer noch, selbst bei längerem Kochen, in der Lösung unzersetztes Ammoniumrhodanid vorhanden war, das als ebenfalls leicht löslich von dem Mangansalz durch Krystallisation nicht getrennt werden konnte, aber das Molekularverhältnis $Mn : SCN = 1 : 2.4$ (anstatt 1 : 2) zeigte doch, dafs hier weder ein Doppel- noch ein Komplexsalz ent-

[1] *Pogg. Ann.* **56**, 63.
[2] *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 404.
[3] *Z. anorg. Chem.* **38** (1903), 138.

standen war, dafs demnach, wie zu erwarten, das stark elektropositive Manganoion die gröfste Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion zeigte.

b) Ganz anders dagegen verliefen die Reaktionen der schwächer basischen Hydroxyde wie $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ und AgOH. Wegen der geringeren Elektroaffinität dieser Metalle führte die Reaktion hier nicht zur Bildung der einfachen Metallrhodanide, sondern es entstanden entweder komplexe ammoniakhaltige Kationen oder rhodanhaltige Anionen oder auch beides zusammen.

I. Es entstand nur ein komplexes Kation. Dieser Fall trat ein beim Zink, wo in Übereinstimmung mit Fleischer nur das Ammoniakadditionsprodukt $Zn(SCN)_2.2NH_3$ resp. $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$ isoliert werden konnte, während selbst die letzten Krystallisationen keine Spur eines Ammoniumdoppelrhodanids $(NH_4)_2Zn(SCN)_4$ enthielten. Viel schwieriger als Zinkhydroxyd löste sich frisch gefälltes Kupferhydroxyd. Hier konnte aus dem Filtrat eine analog zusammengesetzte Verbindung $Cu(SCN)_2.2NH_3$ resp. $[Cu(NH_3)_2](SCN)_2$ erhalten werden.[1]

II. Es entstand nur ein komplexes rhodanhaltiges Anion. Eine derartige Reaktion beobachtete Fleischer beim Silber, wo er die durch Wasser zersetzliche Verbindung $NH_4[Ag(SCN)_2]$ isolierte; andererseits fand ich, dafs die Reaktion von Kobaltoxydulhydrat auf Ammoniumrhodanid in dieser Weise verläuft. Es lösten sich bei längerem Kochen gröfsere Mengen des Hydroxyds zu einer roten Flüssigkeit, die beim Konzentrieren blau wurde. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich dann lange blaue Nadeln des schon von Rosenheim und Cohn[2] beschriebenen Ammoniumkobaltrhodanids $(NH_4)_2[Co(SCN)_4].4H_2O$ aus.

0.2402 g	Substanz	0.5536 g	$BaSO_4$		
0.3400 g	„	0.0505 g	Co		
0.4753 g	„	24.5 $^1/_{10}$ n.	H_2SO_4.		
Für $(NH_4)_2Co(SCN)_4.4H_2O$:	Ber.	Co 14.79	NH_4 9.02	S 32.08	
	Gef.	„ 14.85	„ 9.28	„ 31.57	

Die Isolierung dieser Verbindung auf dem oben beschriebenen Wege zeigt, dafs die Angabe von Treadwell,[3] nach der das

[1] R. Cohn, Inauguraldissertation, Berlin 1901, S. 52.

[2] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 283.

[3] *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 109.

wasserfreie Salz durch Auflösung in Wasser vollständig in die Komponenten gespalten wird, nicht ganz richtig ist.

III. Es entsteht ein komplexes Kation und ein komplexes Anion. Einen solchen Fall beschrieb Fleischer beim Quecksilber, wo er die beiden Verbindungen $Hg_2O.NH_2(SCN)_2$ Oxydimercuriammoniumrhodanid und $(NH_4)_2.[Hg(SCN)_4]$ erhielt. Beim Cadmium wurden früher von mir die Verbindungen $[CdNH_3](SCN)_2$, $[Cd(NH_3)_2](SCN)_2$ und $(NH_4)_2Cd(SCN)_4.2H_2O$ erhalten;[1] beim Nickel gelang es zwar nicht auf dem geschilderten Wege gut charakterisierte Verbindungen zu erhalten, aber das Studium der Reaktion führte doch zur Isolierung von blaugrünen Ammoniakadditionsprodukten, welche allerdings nicht ganz scharf auf die Formel $Ni(SCN)_2.2NH_3$ stimmten und durch Wasser zersetzt wurden, und ferner von grünen, zerfliefslichen Doppelrhodaniden. Dafs man bei Anwendung passender Mengen Nickelrhodanid und Ammoniumrhodanid auch zu einer gut charakterisierten Doppelverbindung gelangen kann, haben früher Rosenheim und Cohn[2] gezeigt. Ein gut charakterisiertes Ammoniakadditionsprodukt läfst sich dagegen mit Leichtigkeit aus der oben erwähnten Lösung gewinnen, wenn man die vom überschüssigen Nickelhydroxyd befreite Lösung mit konzentriertem Ammoniak zersetzt; dann entsteht die schön krystallisierte dunkelblaue Additionsverbindung $Ni(SCN)_2.4NH_3$. Man vermeidet nach dieser bequemen Darstellungsmethode die vorherige Isolierung von Nickelrhodanid.

Hydroxyde schwach elektroaffiner Metalle, wie die des Berylliums, Aluminiums, dreiwertigen Eisens, Chroms, Wismuts, Zirkons, Thoriums und Zinns wirken auf Ammoniumrhodanid und andere Ammonsalze starker Säuren, selbst nach längerem Kochen, kaum ein. Es sind das ja auch diejenigen Hydroxyde, welche durch Ammoniak aus ihren Lösungen, selbst bei Gegenwart von Ammonsalzen, quantitativ gefällt werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Klassifizierung der wichtigeren anorganischen Hydroxyde in folgende drei Gruppen:[3]

1. Starke Basen, welche beim Kochen mit Ammonsalzen diese quantitativ zersetzen: NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, LiOH und $Mg(OH)_2$.

[1] *Berichte* **35** (1902), 2665.

[2] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 293.

[3] Es erscheint wohl berechtigt, die Ergebnisse auf andere NH_4-Salze stabiler Säuren zu verallgemeinern.

2. Hydroxyde mittlerer Basizität, welche Ammoniakadditionsprodukte, Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit Ammonsalzen bilden: $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Ag(OH)$.

3. Schwache Basen, welche auf Ammonsalze wenig oder überhaupt nicht einwirken: $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$ und $Zr(OH)_4$ und andere.[1]

Eine Bestimmung der Basizität innerhalb der einzelnen Gruppen ist nach dem hier geschilderten Verfahren, welches nur die Endprodukte berücksichtigt, nicht möglich; dagegen dürfte ein vergleichendes Studium der unter wechselnden aber ungleich analogen Umständen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit (Ammoniakentwickelung nach einer bestimmten Zeit, bei genau bestimmter Konzentration und bestimmter Temperatur) und darüber Aufschluſs geben können, wenn auch nicht verhehlt werden soll, daſs die Superposition mehrerer Vorgänge wie beim Quecksilber, Cadmium und Nickel eine definitive Entscheidung auf diesem Wege sehr erschweren dürfte.

Die vorliegenden Versuche sind vor 6 Jahren im chemischen Institut der Universität Münster ausgeführt worden, eine Veröffentlichung unterblieb aber bisher aus äuſseren Gründen.

---

[1] Ein analoges Verhalten wie die Hydroxyde zeigen nach den Untersuchungen von Clermont (*Compt. rend.* **85** (1877), 37 und **88** (1878), 973) auch die Sulfide. Es ergab sich beim Studium der Reaktion von Sulfiden auf NH_4Cl-Lösungen ein weitgehender Parallelismus zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1908.

Zur Stereochemie des Chroms VI.

Über mehrkernige Chromsalze.

Von

P. Pfeiffer

(experimentell bearbeitet von W. Vorster und R. Stern).

Im folgenden soll über zwei Reihen mehrkerniger Chromsalze, die Tetraäthylendiamin-dioldichromsalze $[Cr_2(OH)_2 en_4]X_4$, und die Hexaäthylendiamin-hexoltetrachromsalze $[Cr_4(OH)_6 en_6]X_6$ berichtet werden.

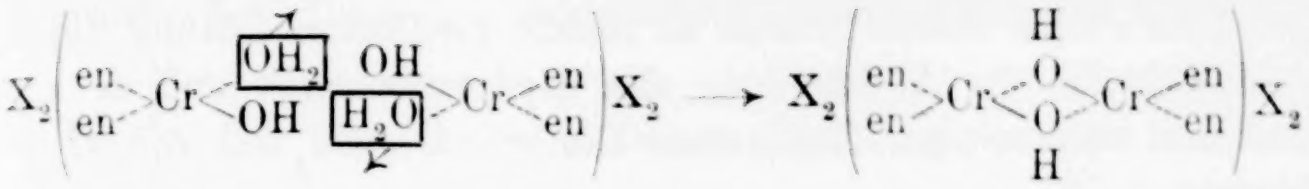
a) Dioldichromsalze.

Auf die Entstehungsweise und die Konstitutionsbestimmung der Dioldichromsalze bin ich schon in der dritten Abhandlung zur Stereochemie des Chroms[1] näher eingegangen. Es wurde in der betreffenden Arbeit auseinandergesetzt, dafs sich die Cis- und Trans-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze, $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]X_2$ und $\left[\begin{matrix}en\\HO\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\en\end{matrix}\right]X_2$,[2] ganz in Übereinstimmung mit den aufgestellten Konfigurationsformeln, dadurch scharf voneinander unterscheiden, dafs die ersteren beim Erhitzen Wasser abspalten, unter Bildung von blauvioletten mehrkernigen Chromsalzen, während die letzteren sich unter diesen Umständen nicht verändern. Es konnte ferner gezeigt werden, dafs diese Wasserabspaltung bei den Cishydroxosalzen folgendermafsen verläuft:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 261.

[2] Die „Bisaquosalze" stimmen in dieser Beziehung mit denjenigen „Aquosalzen" überein, welche ihnen per Konstitution und Konfiguration entsprechen; der Einfachheit halber sind die Betrachtungen und Formulierungen meist nur mit den einfacher zusammengesetzten „Aquosalzen" durchgeführt worden.



dafs also je 2 Moleküle des Hydroxokörpers sich unter Wasserabspaltung derart ineinander schieben, dafs jedesmal der Hydroxorest des einen Moleküls das Wassermolekül des zweiten Hydroxosalzmoleküls ersetzt.[1]

Zur näheren Orientierung sei hier noch folgendes über die Gewinnung und die Eigenschaften der Dioldichromsalze hinzugefügt. Man kann zu ihrer Darstellung sowohl von dem Hydroxoaquodithionat $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]S_2O_6$, wie auch von den Hydroxobisaquosalzen $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]Br_2, H_2O = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2$ und $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]J_2, H_2O = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]J_2$ ausgehen. Alle drei Körper verlieren beim Erhitzen ihre Wassermoleküle unter Bildung der betreffenden Diolsalze. Praktisch wurde als Ausgangsmaterial meist das Hydroxobromid gewählt. Das blauviolette Erhitzungsprodukt dieses Körpers enthält als Hauptbestandteil das Dioldichrombromid; daneben bildet sich aber auch immer etwas gelbes Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ und ein roter Körper unbekannter Natur. Dasselbe Dioldichrombromid entsteht ferner bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemenge mit Hydroxobisaquobromid, bei der Einwirkung von Pyridin auf die wässerige Lösung des Cis-dibisaquobromids $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$.[2] Als Zwischenprodukt ist das Hydroxobromid anzunehmen:

$$\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3 + Py = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2 + PyHBr + H_2O;$$

$$2\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2 = \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}Cr\begin{matrix}en\\en\end{matrix}\right]Br_4 + 4\,H_2O.$$

[1] Auf die Möglichkeit der koordinativen Bindung der Hydroxylgruppen von Hydroxokörpern an Metallatome ist von mir zum ersten Male im Jahre 1901, *Z. anorg. Chem.* **29**, 130, hingewiesen worden; es wurde damals für die Rhodososalze von Jörgensen die Konstitutionsformel:

$$\left[(H_3N)_4Cr\begin{matrix}O\\O\\H\end{matrix}Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]X_3 \text{ diskutiert.}$$

[2] Statt des Dibisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ kann man auch das Bromobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ nehmen.

Führt man diesen Prozefs in relativ verdünnter Lösung durch, so unterbleibt die Abscheidung des Hydroxobromids und es krystallisiert nach einiger Zeit reines Diolbromid aus, frei von Hydroxosalz.

Das reine Dioldichrombromid, welches mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisiert, besteht aus glänzenden, blauvioletten Kryställchen, die sich in Wasser mit schön leuchtend rotvioletter Farbe lösen. Gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Versetzt man dieselbe mit Mineralsäuren, so bleibt die Lösungsfarbe zunächst unverändert erhalten; erst allmählich tritt Farbenänderung unter Spaltung des komplexen Moleküls ein. Hierdurch unterscheidet sich das Diolbromid scharf von den echten Hydroxokörpern der Chromreihe, die mit Mineralsäuren sofort unter Farbenumschlag Säuremoleküle addieren, indem die entsprechenden Aquosalze entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{graugrün}}{[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]^{\cdot}} + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow \underset{\text{violettrot}}{[CrPy_2(OH_2)_4]^{\cdots}}$$

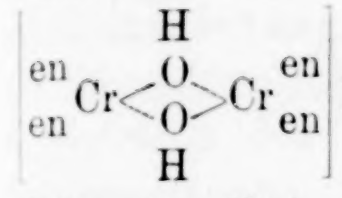
$$\underset{\text{bordeauxrot}}{[Cr(NH_3)_4(OH_2)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} \longrightarrow \underset{\text{orange}}{[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{\cdots}}$$

$$\underset{\text{fleischfarben}}{[Cr\ en_2(OH_2)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{braunorange}}{[Cr\ en_2(O_2H_4)_2]^{\cdots}}\ \text{(Transreihe)}$$

$$\underset{\text{bordeauxrot}}{[Cr\ en_2(O_2H_4)OH]^{\cdot\cdot}} + H^{\cdot} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{rotorange}}{[Cr\ en_2(O_2H_4)_2]^{\cdots}}\ \text{(Cisreihe)}$$

Es sei hier noch auf folgenden interessanten Unterschied im Verhalten des Dioldichrombromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4$ und des wasserreicheren Hydroxobisaquobromids $[Cr\ en_2(O_2H_4)OH]Br_2$ hingewiesen. Werden die beiden Salze in wässeriger Lösung mit überschüssigem Silbernitrat und dann tropfenweise mit verdünntem Alkali versetzt, so tritt beim Diolbromid schon durch den ersten Tropfen Kali Abscheidung von Silberoxyd ein, während sich beim Hydroxobromid, wie bei allen Aquosalzen des Chroms und Kobalts, erst nach Zusatz einer gröfseren Quantität Kali Silberoxyd bildet. Der Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden hydroxylhaltigen Bromide ist der, dafs das Hydroxobisaquobromid als Aquosalz, wegen seiner Neigung zur Abspaltung von Wasserstoffionen, die ersten zugefügten Hydroxylionen wegfängt:

$$\begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} O_2H_4 \\ OH \end{matrix}^{\cdot\cdot} + (OH)' \longrightarrow \begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}^{\cdot} + 2\,H_2O,$$

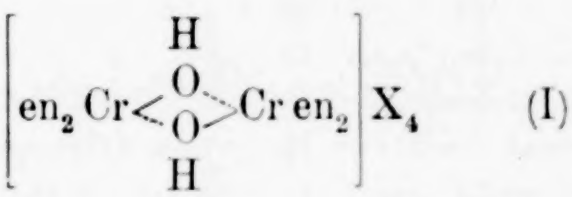
während das Diolsalz, entsprechend seiner Konstitutionsformel  Br_4, keine H-Ionen abgibt, so dafs im letzteren Falle die Hydroxylionen direkt mit den vorhandenen Silberionen reagieren können.[1]

Beim Behandeln des festen Diolbromids mit konzentrierten Mineralsäuren erfolgt allmählich Spaltung des komplexen Moleküls; hierbei entstehen, wie schon in der früheren Abhandlung[2] mitgeteilt worden ist, entsprechend der Cisnatur des Diolbromids, die Cisformen der Acidodiäthylendiaminchromsalze. So bildet sich mit Salzsäure das Cisdichlorochlorid: $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]Cl, H_2O$ und mit Bromwasserstoffsäure das Bromobisaquobromid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\Br\end{matrix}\right]Br_2$; Transsalze wurden bei diesen Reaktionen nie beobachtet, so dafs also die Spaltungen sterisch eindeutig verlaufen.

Von sonstigen Salzen der Diolreihe ist nur noch das Jodid näher untersucht worden, es kommt ihm die Formel $[Cr_2(OH)_2en_4]J_4$, $2^1/_2H_2O$ zu. Zu seiner Darstellung geht man am besten vom Bromid der Reihe aus und setzt dasselbe mit Jodkalium um. In seinen Eigenschaften entspricht das Jodid ganz dem oben ausführlich besprochenen Bromid.

b) Hexoltetrachromsalze.

Bei der bisher angewandten Formulierung der Dioldichromsalze ist, gemäfs dem Verlauf der Synthese, eine möglichst symmetrische Verteilung von Haupt- und Nebenvalenzen im Molekül angenommen worden:



(I)

Es würde aber auch mit sämtlichen Eigenschaften unserer komplexen Verbindungen im Einklang stehen, wenn wir die Konstitutionsformel derselben folgendermafsen schreiben würden:

[1] Siehe Werner, *Ber.* **40** (1907), 2110.

[2] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 273; hier ist auch die Bedeutung dieser Reaktion für die Systematik der stereoisomeren Chromsalze erörtert worden.

$$\left[\begin{array}{c} H \\ O \\ en_2\,Cr\!<\!\!>\!Cr\,en_2 \\ O \\ H \end{array}\right] X_4 \qquad (II)$$

nach der also das eine Chromatom koordinativ, das andere per Valenz mit den Hydroxylgruppen verknüpft ist.

Zwischen diesen beiden Ansichten kann bisher keine Entscheidung getroffen werden; es ist sogar sehr wahrscheinlich, dafs sich bei so symmetrisch gebauten Verbindungen wie den Diolsalzen die Energiebeträge der zwischen den Hydroxylgruppen und den Chromatomen vorhandenen Bindungen vollständig ausgleichen, so dafs die Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ganz wegfallen.

Die Formel II für die Dioldichromsalze ergibt nun die Möglichkeit, die Existenz zweier Reihen mehrkerniger Chromiake vorauszusehen, die den ersteren in ihrer Konstitution und ihren Eigenschaften sehr nahe stehen. Nach dieser Formel erscheinen nämlich die Diolverbindungen als Luteosalze $[en_2Cr\,en]X_3$, in denen ein koordinativ gebundenes Molekül Äthylendiamin $\begin{matrix} H_2N{-}CH_2 \\ | \\ H_2N{-}CH_2 \end{matrix}$, durch ein Molekül des Dihydroxokörpers $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!Cr\,en_2\}X$ ersetzt ist. Denken wir uns nun noch das zweite und dritte Molekül Äthylendiamin in den Luteosalzen durch je ein Molekül des Dihydroxokörpers substituiert, so erhalten wir folgende Übergangsreihe:

$$\left[en_3Cr\right]X_3 \qquad \left[\begin{array}{c} H \\ O \\ en_2Cr\!<\!\!>\!Cr\,en_2 \\ O \\ H \end{array}\right] X_4$$

$$\left[\begin{array}{c} H \\ O \\ enCr\left(<\!\!>\!Cr\,en_2\right)_2 \\ O \\ H \end{array}\right] X_5 \qquad \left[\begin{array}{c} H \\ O \\ Cr\left(<\!\!>\!Cr\,en_2\right)_3 \\ O \\ H \end{array}\right] X_6.$$

Ein Repräsentant der zweiten Klasse komplexer Verbindungen konnte bisher nicht aufgefunden werden; dagegen liefs sich eine Verbindungsreihe der empirischen Zusammensetzung $Cr_2O_3H_3en_3X_3$ darstellen, die höchstwahrscheinlich dem letzten Typus von Ol-Salzen entspricht. Über sie möge im folgenden berichtet werden.

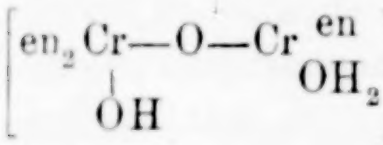
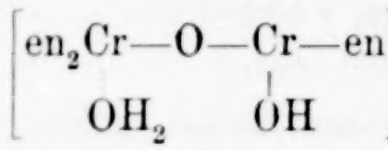
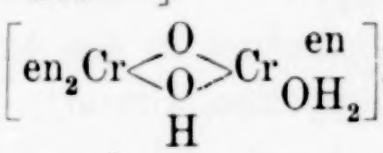
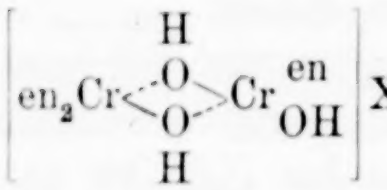
Die neuen Salze von schön roter Farbe entstehen neben den Luteosalzen $[Cr\,en_3]X_3$ bei der Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat

auf Chromsalze resp. Chromsalzhydrate. Zweckmäfsig geht man von partiell entwässertem Chromalaun aus; es bildet sich dann das Sulfat der komplexen Reihe, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser auszeichnet und sich daher leicht von den beigemengten Salzen trennen läfst.[1] Dieses Sulfat geht beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in das entsprechende Chlorid über, aus dem dann durch doppelten Umsatz das Bromid, Jodid, Rhodanid, Dithionat, Nitrat und Chromat der Reihe dargestellt werden können.

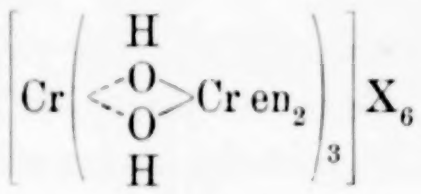
Mit Ausnahme des braunstichig roten Chromats sind all diese Salze schön rot gefärbt; in Wasser lösen sie sich mehr oder weniger leicht mit roter Farbe. Die Zusammensetzung der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze entspricht der empirischen Formel $Cr_2O_3H_3en_3X_3$, welche unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs sämtliche negativen Reste Ionencharakter haben, folgendermafsen geschrieben werden mufs: $[Cr_2O_3H_3en_3]X_3$, oder allgemeiner: $[Cr_{2n}O_{3n}H_{3n}en_{3n}]X_{3n}$.

Versucht man nun das komplexe Radikal $Cr_2O_3H_3en_3$ unter der Voraussetzung konstitutionell aufzulösen, dafs nur 2 Chromatome im Molekül vorhanden sind, so stöfst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Jedenfalls enthalten die roten Verbindungen keine freien Hydroxylgruppen, denn sie lassen sich mit Säuren umfällen, ohne dafs Addition von Säuremolekülen eintritt. Ferner haben die neuen Salze nicht den Charakter von Aquoverbindungen; sie reagieren im Gegensatz zu sämtlichen bekannten Aquosalzen des Chroms und Kobalts nicht sauer, vielmehr ganz schwach alkalisch, aufserdem wird nach dem Zusatz von Silbernitrat schon durch den ersten Tropfen einer Natriumhydroxydlösung Silberoxyd abgeschieden, während bekanntlich die Aquosalze durch ihre Tendenz Wasserstoffionen abzuspalten, die ersten zugesetzten Hydroxylionen wegfangen

[1] Im Jahre 1901 sind schon ganz kurz einige Salze der Reihe von mir beschrieben worden, *Z. anorg. Chem.* **29**, 131; das Chlorid der Reihe wurde in minimaler Ausbeute bei der Darstellung des Luteochlorids $[Cr\,en_3]Cl_3$ aus Chromchlorid und Äthylendiaminmonohydrat erhalten. Durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure wurde es in das Bromid, durch Einwirkung von Rhodankalium in das Rhodanid der Reihe übergeführt; die letzteren beiden Salze wurden über H_2SO_4 getrocknet und dann analysiert. Die Analysenresultate stimmten auf die Formel: $Cr_2O_3H_3\,en_3X_3$, H_2O. Eine nähere Untersuchung dieser Salze liefs sich damals aus Mangel an Material nicht durchführen. Gemäfs den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Zusammensetzung der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze ganz allgemein $Cr_2O_3H_3\,en_3X_3$. Die damals mit allem Vorbehalt aufgestellten Konstitutionsformeln sind nicht zutreffend.

und so unwirksam zur Reaktion auf Silbernitrat machen. Durch diese Tatsachen sind die a priori möglichen Konstitutionsformeln  und  völlig ausgeschlossen; ebenso stehen die Formeln  und  nicht im Einklang mit den gefundenen Reaktionen, wozu dann noch kommt, dafs bei diesen und analogen Formulierungen jedesmal ein Chromatom noch eine freie Koordinationsstelle besitzt.

All diese Schwierigkeiten werden nun sofort gehoben, wenn man die Molekulargröfse des komplexen Moleküls verdoppelt, die roten Salze also folgendermafsen schreibt: $[Cr_4O_6H_6en_6]X_6$. Dann läfst sich für die komplexen Salze die Konstitutionsformel



entwickeln, nach der wir Hexaquochromsalze (Chromsalzhydrate) $[Cr(OH_2)_6]X_3$ vor uns haben, in denen je zwei OH_2-Moleküle durch den Substituenten $>Cr\,en_2)X$ ringförmig miteinander verknüpft sind.

Diese Formel erklärt vor allem die Indifferenz der vorhandenen Hydroxylgruppen, wie auch das Fehlen des „Aquosalz"-Charakters der Verbindungen; ferner ist zu betonen, dafs nach dieser Formel sämtliche Chromatome des Moleküls koordinativ gesättigt sind. Falls nun aber die Formulierung der roten Salze als „Hexoltetrachromsalze"[1] ein zutreffendes Konstitutionsbild für dieselben sein soll, so müssen wir erwarten, dafs bei der Spaltung der Salze mit konzentrierter Salzsäure Dichlorodiäthylendiaminchromchlorid entsteht und zwar, entsprechend dem Verhalten der Dioldichromsalze, die Cisform desselben. Das ist nun in der Tat der Fall. Beim Erwärmen der roten Salze mit konzentrierter Salzsäure, oder aber auch bei längerem Stehenlassen derselben mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur,

[1] Nach dem Nomenklaturvorschlag von Werner für derartige Salze.

bildet sich das violette Cisdichlorochlorid $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{Cl}\\\text{Cl}\end{matrix}\right]\text{Cl}, H_2O$. Nur konnte bisher nicht diejenige Quantität von dem Spaltungsprodukt erhalten werden, welche theoretisch zu erwarten ist. Die maximale Ausbeute an Dichlorosalz beträgt nur etwa 50 % der berechneten Menge. Für die definitive Sicherstellung der Formel der roten Salze ist also vor allem noch eine genaue Untersuchung der Aufspaltung des komplexen Moleküls erforderlich.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dafs die roten komplexen Salze nach ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften (Farbe, Fällungsreaktionen usw.), wie auch nach dem Verlauf des Abbaues sehr nahe mit den JÖRGENSENschen Rhodososalzen verwandt sind. Aus diesem Grunde sind dieselben auch in der ersten vorläufigen Mitteilung[1] als Äthylendiaminrhodososalze bezeichnet worden. JÖRGENSEN schreibt seinen Rhodososalzen die Formel $[Cr_2O_4H_5(NH_3)_6]X_3$ zu, nach der sie sich also von den so analogen komplexen Salzen $[Cr_2O_3H_3en_3]X_3$ durch den Mehrgehalt eines H_2O-Moleküls unterscheiden. Es ist wohl nicht ausgeschlossen, dafs eine nähere Untersuchung der JÖRGENSENschen Rhodososalze die Nichtzugehörigkeit der Elemente eines H_2O-Moleküls zum komplexen Radikal ergeben wird; es wäre dann für die Rhodososalze die Konstitutionsformel $\left[Cr\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}>Cr(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$ in Betracht zu ziehen. Die JÖRGENSENschen Formeln:

$$X(H_3N)_4Cr\begin{matrix}|\\X\end{matrix}—O—Cr\begin{matrix}|\\OH\end{matrix}(NH_3)_2(OH_2)_2X \quad \text{u.} \quad X(H_3N)_4Cr\begin{matrix}|\\OH\end{matrix}—O—Cr\begin{matrix}|\\X\end{matrix}(NH_3)_2(OH_2)_2X$$

kommen jedenfalls nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse für die Rhodososalze nicht mehr in Betracht. Vor allem können die Rhodososalze wegen ihrer neutralen Reaktion keine Aquosalze sein, dann besitzen sie auch sicherlich keine freien Hydroxylgruppen (sie addieren keine Säuremoleküle), und ferner verhalten sich ihre sämtlichen negativen Reste als Ionen, so dafs keiner derselben in direkter Bindung mit dem Chromatom stehen kann.

Nach dieser und den früheren Arbeiten über Chromiake sind nunmehr mit Sicherheit zwei Klassen von basischen Chromsalzen bekannt, einerseits die Hydroxosalze, andererseits die Ol-Salze. Diese beiden Salzreihen unterscheiden sich dadurch scharf voneinander,

[1] *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 130.

dafs die ersteren beim Behandeln mit Säuren sofort Säuremoleküle addieren unter Bildung von Aquosalzen, während die letzteren primär nicht mit Säuren reagieren. Die Zahl der bisher gut untersuchten basischen Chromsalzreihen beträgt 14; von diesen gehören 10 Reihen zu den Hydroxosalzen und 4 Reihen zu den Ol-Verbindungen:

Hydroxosalze:	Ol-Salze:
$[CrPy_2(OH_2)_3(OH)]X_2$ [1]	$[Cr_2(OH)_2en_4]X_4$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]X$ [1]	$[Cr_4(OH)_6en_6]X_6$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)(OH)_3]$ [1]	$[Cr_4(OH)_6(NH_3)_{12}]X_6$ [6]
$[CrPy_2(OH_2)(OH)Cl_2]$ [2]	$[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$ [7]
$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_3OH]X_2$ [3]	
$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_2(OH)_2]X$ [3]	
$[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]X_2$ [4]	
$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ (Transreihe) [5]	
$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ } (Cisreihe) [5]	
$[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]X_2$ }	

Es ist wohl sicher, dafs auch unter den bisher nur wenig erforschten aminfreien, basischen Chromsalzen Repräsentanten beider Klassen von basischen Salzen vorhanden sind.

Experimenteller Teil. [8]

a) Tetraäthylendiamin-dioldichromsalze.

$$\left[en_2Cr\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}Cren_2\right]X_4$$

1. Bromid, $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4, 2^1/_2 H_2O$. (St.)

Darstellung aus Bromobisaquobromid $[Cren_2(O_2H_4)Br]Br_2$.

Man gibt zu 1 g Bromobisaquobromid [9] 7 g Wasser und 1 ccm Pyridin; das Salz löst sich allmählich mit tiefroter Farbe auf. Nach

[1] *Ber.* **40** (1907), 4026; **39** (1906), 1864.

[2] *Ber.* **39** (1906), 1879. [3] Werner und Dubsky, *Ber.* **40** (1907), 4085.

[4] *Ber.* **40** (1907), 3126.

[5] Siehe dieses Heft der *Z. anorg. Chem.* **58**, 228: Zur Stereochemie des Chroms V. [6] Siehe diese Abhandlung.

[7] Rhodosalze und Erythrosalze von Jörgensen; siehe Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 188.

[8] Der Anteil der beiden Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angebrachten Vermerk ersichtlich.

[9] Man kann ebensogut das Cis-dibisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ nehmen.

einigen Tagen ist die Lösungsfarbe nach violett umgeschlagen und es haben sich schön glänzende, blauviolette, fast schwarze Krystalle abgeschieden. In diesen Krystallen liegt das gesuchte Dioldichrombromid vor; die Ausbeute beträgt etwa 0.1 g. — Nimmt man auf 1 g Bromobisaquobromid und 1 ccm Pyridin nur 1.5 ccm Wasser, so erhält man, wie schon früher mitgeteilt worden ist, binnen kurzem (in etwa $1^1/_2$ Stunden) eine erhebliche Abscheidung von rotem Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$, dem nur wenig von dem blauvioletten Dioldichrombromid beigemengt ist; läfst man nun das Ganze noch einige Stunden stehen, so reichert sich der Niederschlag stark an blauviolettem Dioldichrombromid an.

Darstellung aus Cishydroxobisaquobromid.

Am zweckmäfsigsten geht man zur Darstellung des Dioldichrombromids von dem Cis-hydroxobisaquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ aus. Man erwärmt das Hydroxobromid solange auf 100—120°, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Die Masse ist dann blauviolett geworden; dem Gewichtsverlust nach zu schliefsen, hat eine Abgabe von 2 Molekülen Wasser stattgefunden. In Übereinstimmung hiermit besitzt der blauviolette Rückstand einen Bromgehalt, der auf die Formel $Cr\,en_2(OH)Br_2$ stimmt. Jedoch liegt in dem Erhitzungsprodukt kein reiner Körper vor. Der Hauptsache nach besteht er aus dem gesuchten Dioldichrombromid $[Cr_2en_4(OH)_2]Br_4$, dem aber etwas Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ und aufserdem noch ein rotes Salz unbekannter Natur beigemengt sind. Zur Isolierung des Dioldichrombromids wird das blauviolette Pulver mit wenig Wasser verrieben; man erhält so einen blauvioletten Rückstand und gleichzeitig eine rote Lösung, aus der durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure etwas gelbes Luteobromid $[Cr\,en_3]Br_3$ ausgefällt werden kann. Der Rückstand wird mit soviel lauwarmem (nicht kochendem!) Wasser angerührt, dafs eine möglichst gesättigte Lösung entsteht und letztere sofort auf festes Bromkalium filtriert. Das Dioldichrombromid fällt dann in reichlicher Menge als glänzender, krystallinischer, blauvioletter Niederschlag aus, der mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Eigenschaften des Bromids.

Das Dioldichrombromid bildet, aus seiner wässerigen Lösung mit Bromkalium ausgefällt, ein krystallinisches, glänzendes, blauviolettes Pulver, welches sich in Wasser mit schön leuchtend rot-

violetter Farbe löst. Gegen Lackmus reagiert die wässerige Lösung neutral. Eine frisch bereitete, stark abgekühlte, salpetersaure, wässerige Lösung des Bromids gibt mit Silbernitrat sofort eine quantitative Fällung von Bromsilber; die vom Bromsilber abfiltrierte Flüssigkeit hat genau dieselbe Farbennuance wie die ursprüngliche Lösung; hiernach verhalten sich also sämtliche Bromatome des Bromids in wässeriger Lösung als Ionen. Fügt man zu der mit überschüssigem Silbernitrat versetzten wässerigen Lösung des Bromids tropfenweise eine verdünnte Kaliumhydroxydlösung hinzu, so wird schon durch den ersten Tropfen KOH Silberoxyd abgeschieden, ein Zeichen, dafs in dem Dioldichrombromid kein „Aquosalz" vorliegt.[1]

Eine gesättigte wässerige Lösung des Bromids gibt folgende Reaktionen: Auf Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure setzt sich allmählich unverändertes, blauviolettes Bromid ab (siehe die Analysen weiter unten), allerdings in schlechter Ausbeute; läfst man das Ganze einige Stunden stehen, so ist der Niederschlag wieder verschwunden, indem Spaltung des komplexen Bromids durch die überschüssige Bromwasserstoffsäure stattgefunden hat. — Mit konzentrierter Salzsäure entsteht keine Fällung, auch tritt primär keine Farbenänderung ein; nach einiger Zeit wird die Lösungsfarbe rot. — Mit konzentrierter Salpetersäure erfolgt ebenfalls keine Fällung und primär auch keine Farbenänderung; nach einigen Minuten aber ist die Lösung orangefarben geworden (Bildung von Cis-dibisaquosalz). — Auf Zusatz von Jodkalium entsteht ein krystallinischer, blauvioletter Niederschlag, mit Rhodankalium eine blauviolette, anscheinend amorphe Fällung. — Gibt man Natriumdithionat zur ganz gesättigten Bromidlösung hinzu, so bildet sich allmählich eine krystallinische, violettstichig rote Fällung, deren Farbennuance scharf von der des Bromids und Jodids der Diolreihe verschieden ist. Dafs aber in dem violettstichig roten Dithionat trotzdem ein Salz der Diolreihe vorliegt, folgt daraus, dafs die violettrote, wässerige Lösung des Dithionats mit Jodkalium das blauviolette Dioldichromjodid gibt. Beim Verreiben des Dithionats mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht ganz analog sofort das blauviolette Dioldichrombromid. — Aufserdem werden noch Fällungen mit Kaliumchromrhodanid (graustichig violetter Nieder-

[1] Siehe Werner, *Ber.* **40** (1907), 2110; das Ausgangsmaterial, das Hydroxobisäquobromid $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$, gibt bei gleicher Versuchsanordnung erst nach dem Zusatz einer gröfseren Zahl von Tropfen der KOH-Lösung einen Niederschlag von Ag_2O, verhält sich also normalerweise wie ein „Aquosalz".

schlag), Ferrocyankalium (grauvioletter Niederschlag) und Ferricyankalium (schmutziggrüner Niederschlag) erhalten.

Abbau des Bromids.

Erwärmt man das Dioldichrombromid auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht bald eine rotviolette Lösung, aus der sich beim Erkalten in sehr guter Ausbeute schön glänzende, violette Krystalle des Cisdichlorochlorids $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$ absetzen. Behandelt man das komplexe Bromid ganz analog mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine reichliche Abscheidung der bordeauxroten Krystalle des Cis-bromobisaquobromids $[Cren_2(O_2H_4)Br]Br_2$. Das Auftreten von grünen Krystallen, also Verbindungen der Transdiacidoreihen, wurde nie beobachtet.

Ganz dieselben Abbauprodukte erhält man, wenn man das komplexe Bromid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure stehen läfst.

Analyse des Bromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4, 2^1/_2H_2O$ und seiner Abbauprodukte.

a) Bromid, dargestellt aus Bromobisaquobromid und Pyridin.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1817 g Substanz zeigten bei 100—110° einen Gewichtsverlust von 0.0106 g H_2O.

Ber.: $2^1/_2\,H_2O$ 6.05
Gef.: $2^1/_2\,H_2O$ 5.84

Analyse des bei 110° getrockneten, wasserfreien Bromids $[Cr_2(OH)_2en_4]Br_4$.

0.0916 g Substanz gaben 0.0200 g Cr_2O_3.
0.0798 g Substanz gaben 0.0865 g AgBr.
0.1067 g Substanz gaben 15.8 ccm N (23°, 723 mm).

Ber.: Cr 14.93 Br 45.83 N 16.04
Gef.: Cr 14.95 Br 46.13 N 16.25

b) Bromid, dargestellt durch Erhitzen von Hydroxobisaquobromid; umgefällt mit KBr.

Analyse des lufttrockenen Salzes $[Cr_2(OH)_2\,en_4]Br_4 . 2^1/_2H_2O$.

0.2302 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0133 g H_2O.
0.3784 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0218 g H_2O.

0.0909 g Substanz gaben 0.0188 g Cr_2O_3.
0.0910 g Substanz gaben 0.0900 g AgBr.
0.1027 g Substanz gaben 13.8 ccm N (730 mm, 19°).

Ber.: **Cr** 14.02 **Br** 43.06 **N** 15.07 **$2^1/_2H_2O$** 6.05
Gef.: **Cr** 14.16 **Br** 42.09 **N** 15.09 **$2^1/_2H_2O$** 5.78 5.76

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz $[Cr_2(OH)_2 . en_4]Br_4$.

0.1015 g Substanz gaben 0.0224 g Cr_2O_3.
0.1163 g Substanz gaben 0.1234 g AgBr.
0.1138 g Substanz gaben 0.1207 g AgBr.
0.2432 g Substanz nahmen an der Luft wieder 0.0148 g H_2O auf.
0.1206 g Substanz gaben 17.3 ccm N (723 mm, 23°).
0.1213 g Substanz gaben 17.5 ccm N (723 mm, 22°).

Ber.: **Cr** 14.93 **Br** 45.83
Gef.: **Cr** 15.11 **Br** 45.15 45.14

Ber.: **N** 16.04 **$2^1/_2H_2O$** (Aufnahme) 6.44
Gef.: **N** 15.74 15.88 **$2^1/_2H_2O$** 6.08

c) Bromid, dargestellt durch Erhitzen von Hydroxobisaquobromid; umgefällt mit HBr (gewaschen mit Alkohol).

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1889 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0112 g H_2O
Ber.: **$2^1/_2H_2O$** 6.05
Gef.: **$2^1/_2H_2O$** 5.93

Analyse des bei 110° getrockneten Bromids $[Cr_2(OH)_2 . en_4]Br_4$.

0.1454 g Substanz gaben 0.1560 g AgBr.
0.1196 g Substanz gaben 0.0260 g Cr_2O_3.
0.1583 g Substanz gaben 0.1713 g AgBr.

Ber.: **Cr** 14.93 **Br** 45.83
Gef.: **Cr** 14.88 **Br** 45.66 46.05

d) Analyse des Abbauproduktes $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$.

0.1666 g lufttrockene Substanz gaben 0.0424 g Cr_2O_3.
0.1166 g lufttrockene Substanz gaben 0.1687 g AgCl.

Ber.: **Cr** 17.56 **Cl** 35.91
Gef.: **Cr** 17.43 **Cl** 35.77

e) Analyse des Abbauproduktes $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$.

0.1435 g lufttrockene Substanz gaben 0.0242 g Cr_2O_3.
0.1073 g lufttrockene Substanz gaben 0.1348 g AgBr.

Ber.:	**Cr**	11.63	**Br**	53.56
Gef.:	**Cr**	11.55	**Br**	53.46

f) Analyse des primären Erhitzungsproduktes des Hydroxobisaquobromids.

0.2403 g Hydroxobisaquobromid verloren bei 110° 0.0213 g H_2O.
0.7523 g Hydroxobisaquobromid verloren bei 110° 0.0675 g H_2O.
0.1519 g des blauvioletten Erhitzungsprod. gaben 0.1640 g AgBr.

H_2O-Abnahme.	Ber.:	für 2 Mol. H_2O : 9.35%;
	Gef.:	8.86 8.97%.
Bromgehalt.	Ber.:	für $Cr\,en_2(OH)Br_2$: 45.83%;
	Gef.:	45.94.

2. Jodid, $[Cr_2(OH)_2\,en_4]J_4$, $2^1/_2\,H_2O$. (St.)

Zur Darstellung des Jodids verfährt man am besten so, dafs man zu einer lauwarmen, gesättigten Lösung des Bromids der Reihe eine konzentrierte, wässerige Lösung von Jodkalium gibt. Das Jodid scheidet sich dann in reichlicher Menge in Form kleiner, blauvioletter, glänzender Nädelchen ab; es wird mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. — Das Jodid löst sich in Wasser ziemlich gut, mit leuchtendrotvioletter Farbe und neutraler Reaktion. Auf Zusatz von Mineralsäuren bleibt die Farbe der wässerigen Lösung zunächst erhalten; allmählich findet dann eine Verschiebung der Farbe nach rot hin statt (z. B. mit HBr), indem Spaltung des komplexen Moleküls eintritt. Gibt man zur konzentrierten, wässerigen Lösung des Jodids festes Bromkalium oder Jodkalium hinzu, so entstehen reichliche blauviolette, krystallinische Niederschläge.

Verreibt man das Jodid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erfolgt primär keine merkbare Änderung; ganz allmählich aber bildet sich eine gelbrote Lösung, aus der sich im Verlaufe von etwa 2 Stunden Krystalle des Bromobisaquobromids $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ absetzen. Auch beim Behandeln des Jodids mit konzentrierter Salzsäure tritt allmählich Spaltung des komplexen Radikals ein.

Analyse:

a) des lufttrockenen Salzes, $[Cr_2(OH)_2\,en_4]J_4 . 2^1/_2\,H_2O$.

0.1232 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0058 g H_2O.
0.1134 g Substanz gaben 0.0188 g Cr_2O_3.
0.1006 g Substanz gaben 0.0999 g AgJ.

Ber.:	**Cr**	11.19	**J**	54.55	**$2^1/_2H_2O$**	4.83
Gef.:	**Cr**	11.35	**J**	53.67	**$2^1/_2H_2O$**	4.71

b) des bei 110° getrockneten, wasserfreien Jodids, $[Cr_2(OH)_2\,en_4]J_4$.

0.1164 g Substanz gaben 0.0195 g Cr_2O_3.
0.1013 g Substanz gaben 0.0170 g Cr_2O_3.
0.1086 g Substanz gaben 0.1150 g AgJ.
0.1145 g Substanz gaben 0.1210 g AgJ.
0.1175 g Substanz gaben 13.6 ccm N (23°, 725 mm).
0.1280 g Substanz gaben 15.0 ccm N (22°, 718 mm).

Ber.:	**Cr**	11.76		**J**	57.32		**N**	12.64
Gef.:	**Cr**	11.47	11.49	**J**	57.24	57.12	**N**	12.73 12.81

b) Hexaäthylendiamin-hexoltetrachromsalze.

$$\left[Cr\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>Cr\,en_2\right)_3\right]X_6.$$

1. Darstellung des Ausgangsmateriales (rohes Sulfat). (V.)

Man stellt zunächst durch Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat auf partiell entwässerten Chromalaun das schwer lösliche rohe Sulfat der Hexoltetrachromreihe dar. Durch Behandeln mit Salzsäure führt man das Sulfat dann in das Chlorid der komplexen Reihe über, welch letzteres Salz wiederum durch doppelte Umsatzreaktionen in die übrigen Salze der Reihe verwandelt werden kann.

Zur Entwässerung wird der Chromalaun zunächst fein pulverisiert und dann in kleinen Portionen unter häufigem Umschaufeln im Trockenschrank allmählich auf eine Temperatur von 100° erwärmt. Man erhält so ein Pulver von bläulichgrauer Farbe,[1] welches

[1] Falls man die Temperatur zu schnell steigert oder nicht häufig genug umschaufelt, erhält man unter Aufblähung eine grüne Masse, die zur Darstellung der Hexoltetrachromsalze nicht verwandt werden kann. Nicht entwässerter Chromalaun wird unter den angegebenen Bedingungen von Äthylendiamin kaum angegriffen.

in Portionen von 8 g mit je 6 g Äthylendiaminmonohydrat versetzt wird. Es bildet sich hierbei unter starker Wärmeentwickelung ein dunkelviolett gefärbter Brei, der solange in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis eine feste, gelbrot bis dunkelrot gefärbte Masse entstanden ist. Diese Masse besteht in der Hauptsache aus einem Gemenge von Kaliumsulfat, Triäthylendiaminchromsulfat und dem Sulfat der Hexoltetrachromreihe. Beim Behandeln des Gemisches mit wenig Wasser gehen die ersteren beiden Salze in Lösung und auf dem Filter bleibt das schwerlösliche Hexoltetrachromsulfat als rotes Pulver zurück. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelbes Triäthylendiaminchrombromid abscheiden. Die Ausbeute an dem roten Sulfat beträgt etwa 1.7 g.

Dafs in dem roten Pulver wirklich rohes Hexoltetrachromsulfat vorliegt, geht aus den folgenden Analysen des bei 100° getrockneten Salzes hervor, die annähernd auf die Formel $[Cr_4O_6H_6\,en_6](SO_4)_3$ stimmen:

Analyse:

0.2800 g Substanz gaben 0.0890 g Cr_2O_3.
0.1940 g Substanz gaben 0.0622 g Cr_2O_3.
0.2870 g Substanz gaben 0.1996 g $BaSO_4$.
0.2438 g Substanz gaben 0.1670 g $BaSO_4$.

Ber.:	**Cr**	21.74		**SO_4**	30.05	
Gef.:	**Cr**	21.76	21.95	**SO_4**	28.61	28.18

2. Chlorid, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Cl_6, 6\,H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Chlorids schlämmt man das rohe Sulfat in wenig Wasser auf und gibt nun tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu. Das Sulfat geht dann vollständig klar in Lösung; durch weiteren Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure entsteht bald, namentlich beim Reiben, ein dicker, roter Krystallbrei, der abgesaugt, mit ganz wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ein zu grofser Überschufs an Salzsäure ist zu vermeiden, da das Chlorid in konzentrierter Salzsäure gut löslich ist. Das so gewonnene Chlorid, dessen Ausbeute etwa 60% vom angewandten Sulfat beträgt, ist schon ganz schwefelsäurefrei und gibt gute Analysenresultate. Um ein völlig analysenreines Produkt zu erhalten, kann man das Chlorid aus seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure oder Chlorammonium umfällen; jedoch

treten hierbei, speziell beim Umfällen mit Salzsäure, grofse Verluste ein.

Das Chlorid bildet kleine, rote Nädelchen, die in Wasser mit roter Farbe gut löslich sind; ebenso löst sich das Chlorid leicht in konzentrierter Salzsäure auf; dagegen ist es in Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich. Wird die wässerige Lösung gekocht, so schlägt die ursprünglich rote Farbe bald nach violett um; dampft man dieselbe auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine dunkle, zähe Masse zurück. Eine mit Salpetersäure stark angesäuerte, gut abgekühlte wässerige Lösung des Chlorids gibt bei Zusatz von Silbernitrat sofort eine quantitative Fällung von Chlorsilber, ein Zeichen, dafs die Chloratome des Chlorids sämtlich Ionencharakter haben. Dasselbe Verhalten wurde für das bei 110° entwässerte Salz konstatiert.

Eine 4%ige wässerige Lösung des Chlorids gibt folgende Reaktionen: Mit konzentrierter Salpetersäure: quantitative Fällung von roten, büschelförmig angeordneten Nadeln; mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure: sehr reichlichen Niederschlag von kleinen, dunkelroten Nädelchen; mit Jodkalium: sofort sehr reichlichen, dunkelroten Niederschlag; mit Rhodankalium: sofort quantitative Fällung von violettstichig roten, langen, flachen Nadeln; mit Ferrocyankalium: flockigen, hellroten Niederschlag; mit Ferricyankalium: hellbraunen, flockigen Niederschlag; mit Kaliumchromat: bräunlichen, flockigen Niederschlag; mit Kaliumbichromat: hellbraunen Niederschlag; mit Natriumdithionat: hellroten Niederschlag; mit Quecksilberchlorid: einen hellroten Niederschlag; mit Kobalticyankalium: anscheinend amorphen, hellroten Niederschlag; mit Chromicyankalium: sofort rötlichen Niederschlag. — Keine Fällungen werden erhalten mit: Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat.

Analysen:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.3695 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. von 0.0415 g.
0.1182 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. von 0.0136 g.

Ber.: $6H_2O$ 10.89
Gef.: $6H_2O$ 11.23 11.51

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1428 g Substanz gaben 0.0486 g Cr_2O_3.
0.2129 g Substanz gaben 0.0736 g Cr_2O_3.

†0.1102 g Substanz gaben 0.1060 g AgCl.
†0.1482 g Substanz gaben 0.1428 g AgCl.
*0.1046 g Substanz gaben 0.1028 g AgCl.
0.1066 g Substanz gaben 19.0 ccm N (20°, 718 mm).
0.1168 g Substanz gaben 20.3 ccm N (20°, 723 mm).

Ber.:	**Cr**	23.59		**Cl**	24.11			**N**	19.02
Gef.:	**Cr**	23.30	23.67	**Cl**	23.78	23.83	24.30	**N**	19.15 18.84

Die mit einem * versehenen Analysen beziehen sich auf ein mit NH_4Cl, die mit einem † versehenen Analysen auf ein mit HCl umgefälltes Chlorid.

Abbau des Chlorids.

Zum Abbau wurde das komplexe Chlorid mit konzentrierter Salzsäure versetzt und dann das Ganze einige Tage lang stehen gelassen. Es hatten sich dann schöne violette, kompakte Krystalle abgeschieden, die abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Gemäfs den Eigenschaften des Abbauproduktes und den Ergebnissen der Analyse liegt hier das Cisdichlorochlorid $[Cr\,en_2Cl_2]Cl, H_2O$ vor. Die Ausbeute betrug 0.15 g aus 0.3 g Hexoltetrachromchlorid, ein anderes Mal 0.16 g aus derselben Menge des komplexen Salzes.

Analyse des Abbauproduktes:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1566 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0099 g H_2O.

Ber.:	**1 H_2O**	6.07
Gef.:	**1 H_2O**	6.32

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1000 g Substanz gaben 0.0276 g Cr_2O_3.
0.1367 g Substanz gaben 0.2122 g AgCl.
0.1473 g Substanz gaben 27.2 ccm N (20°, 714 mm).

Ber.:	**Cr**	18.70	**Cl**	38.23	**N**	20.10
Gef.:	**Cr**	18.90	**Cl**	38.38	**N**	19.73

Bei einem etwas modifizierten Abbauversuch wurde das komplexe Chlorid zunächst mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 70° zur Trockne verdampft; dann wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, das ungelöst gebliebene abfiltriert und das Filtrat mit festem Jodkalium versetzt. Es fiel ein

krystallinischer, violetter Niederschlag aus, der gemäfs den Ergebnissen der Analyse das erwartete Cisdichlorojodid $[Cr\,en_2Cl_2]J$ darstellte. Die Ausbeute an dem Salze betrug aus 0.3 g komplexem Chlorid 0.156 g; ein anderes Mal wurden aus derselben Menge Ausgangsmaterial 0.177 g Abbauprodukt erhalten. Zur Analyse wurde ein Dichlorojodid verwandt, das einmal mit Jodkalium umgefällt worden war.

Analyse des Dichlorojodids (getrocknet bei 110°).

0.1045 g Substanz gaben 0.0217 g Cr_2O_3.
0.1435 g Substanz gaben 20.0 ccm N (22°, 724 mm).
0.1377 g Substanz gaben 0.1942 g AgCl + AgJ; dieses Halogensilbergemenge gab beim Erhitzen im Chlorstrom 0.1600 g AgCl.

Ber.:	**Cr**	14.08	**N**	15.13	**Cl**	19.18	**J** 34.31
Gef.:	**Cr**	14.22	**N**	14.94	**Cl**	19.10	**J** 34.48

Molekulargewichtsbestimmung des Hexoltetrachromchlorids.

0.1228 g Substanz ergaben, gelöst in 28.3 g H_2O, eine Gefrierpunktsdepression von 0.06°.

0.1295 g Substanz ergaben, gelöst in 28.0 g H_2O, eine Gefrierpunktsdepression von 0.06°.

Nach der ersten Bestimmung ist das Molekulargewicht des Chlorids 133, nach der zweiten Bestimmung 143. Für die Formel $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Cl_6,\,6\,H_2O$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 991.4; es findet also weitgehende elektrolytische Dissoziation statt, indem der gefundene Wert etwa gleich $^1/_7$ des berechneten ist. Die von Christensen für das Jörgensensche Rhodosochromchlorid erhaltenen Molekulargewichtszahlen sind von derselben Gröfsenordnung. So findet Christensen für eine 0.530 %ige wässerige Lösung des Rhodosochromchlorids eine Gefrierpunktsdepression von 0.070°, wonach sich für das Molekulargewicht des Chlorids die Zahl 140 ergibt.

3. Bromid, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Br_6,\,4\,H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Bromids versetzt man eine wässerige Lösung des Chlorids der Reihe mit Bromammonium; es fällt dann das Bromid in Form kleiner roter Nädelchen aus. Durch ein-

maliges Umfällen mit Bromammonium ist das Bromid völlig chlorfrei; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 90% vom angewandten Chlorid. Man wäscht es mit etwas Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft.

Das Bromid bildet kleine, rote, prismatische Nädelchen, die in Wasser mit roter Farbe gut löslich sind; sie sind unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Beim Kochen der roten, wässerigen Lösung schlägt die Farbe nach violett um; beim Eindampfen derselben erhält man eine dunkle, klebrige Masse. Das Bromid läfst sich aus seiner wässerigen Lösung mit Bromwasserstoffsäure wieder ausfällen, jedoch nur mit geringer Ausbeute. Setzt man zur wässerigen Lösung des Bromids Ammoniak hinzu, so wird die Lösungsfarbe nicht verändert; durch Zusatz von Kaliumhydroxyd tritt allmählich Zersetzung ein.

Die wässerige Lösung des Bromids zeigt gegen Lackmus keine saure Reaktion; hingegen reagiert sie ganz schwach alkalisch. Gibt man zur Lösung des Bromids überschüssiges Silbernitrat hinzu, filtriert dann vom entstandenen Bromsilber ab, so erhält man ein Filtrat, welches schon bei Zusatz eines einzigen Tropfens einer etwa 2%igen Natriumhydroxydlösung einen Niederschlag von grauem Silberoxyd gibt. Aus diesen Tatsachen geht unzweifelhaft hervor, dafs das komplexe Bromid nicht zu den Aquobromiden gehört.[1]

Man kann das Bromid einige Minuten lang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verreiben, ohne dafs eine sichtbare Veränderung eintritt.

Analyse des lufttrockenen Salzes, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Br_6, 4H_2O$.

0.1660 g Substanz gaben 0.0408 g Cr_2O_3.
0.1708 g Substanz gaben 0.0421 g Cr_2O_3.
0.2234 g Substanz gaben 0.2046 g AgBr.
0.1948 g Substanz gaben 0.1762 g AgBr.
0.1042 g Substanz gaben 0.0945 g AgBr.
0.1188 g Substanz gaben 15.2 ccm N (20°, 732 mm).
0.2384 g Substanz gaben 30.4 ccm N (21°, 727 mm).
0.1590 g Substanz zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0107 g H_2O.

[1] Siehe Werner, *Ber.* **40** (1907), 2110.

Ber.:	**Cr**	17.05		**Br**	39.27		
Gef.:	**Cr**	16.83	16.88	**Br**	38.97	38.49	38.59
Ber.:	**N**	13.74		**4 H_2O**	5.90		
Gef.:	**N**	14.02	13.80	**4 H_2O**	6.73		

Cr : Br : N = 2 : 3.0 : 6.01

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6 en_6]Br_6$.

0.0939 g Substanz gaben 0.0934 g AgBr.
0.1440 g Substanz gaben 0.0380 g Cr_2O_3.
0.1420 g Substanz gaben 0.0656 g CO_2 und 0.0656 g H_2O.
0.1756 g Substanz gaben 0.0805 g CO_2 und 0.0783 g H_2O.

Ber.:	**Br**	41.72	**C**	12.52	**H**	4.70	**Cr**	18.12
Gef.:	**Br**	42.33	**C**	12.60 12.50	**H**	5.17 4.99	**Cr**	18.07

4. Jodid, $[Cr_4(OH)_6 en_6]J_6$, $4H_2O$. (V.)

Zur Darstellung des Jodids schlämmt man das rohe Sulfat der Reihe in wenig Wasser auf, gibt tropfenweise so lange Salzsäure hinzu, bis fast alles Sulfat in Lösung gegangen ist, filtriert und verreibt das Filtrat mit festem Jodammonium, wodurch ein reichlicher roter Niederschlag entsteht; dieser Niederschlag besteht aus dem gesuchten Jodid, welches nach zweimaligem Umfällen mit Jodammonium analysenrein ist. Das Jodid bildet ein rotes Pulver; unter dem Mikroskop erkennt man kleine Nädelchen. In Wasser ist das Jodid schwer löslich; beim Erwärmen mit Wasser tritt schnell Zersetzung ein.

Analyse des lufttrockenen Jodids $[Cr_4(OH)_6 en_6]J_6$, $4H_2O$.

0.1588 g Substanz gaben 0.0328 g Cr_2O_3.
0.1422 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0059 g.

Ber.:	**4 H_2O**	4.12	**Cr**	13.85
Gef.:	**4 H_2O**	4.15	**Cr**	14.14

Analyse der bei 110° getrockneten, wasserfreien Substanz: $[Cr_4(OH)_6 en_6]J_6$.

0.1696 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3.
0.1396 g Substanz gaben 0.0300 g Cr_2O_3.
0.1308 g Substanz gaben 0.1281 g AgJ.
0.1042 g Substanz gaben 0.1018 g AgJ.
0.1602 g Substanz gaben 16.8 ccm N (17°, 732 mm).
0.1278 g Substanz gaben 13.6 ccm N (19°, 719 mm).

Ber.: **Cr** 14.55 **J** 53.20 **N** 11.73
Gef.: **Cr** 14.37 14.71 **J** 52.94 52.81 **N** 11.66 11.51

5. **Quecksilberjodiddoppelsalz des Jodids**, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]J_6, 2\,HgJ_2, 8\,H_2O$. (V.)

Man versetzt die wässerige Lösung des Jodids der Reihe mit quecksilberjodidhaltiger Jodwasserstoffsäure. Es fällt sofort ein blafsrötlichgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Es liegt hier das gesuchte Quecksilberjodiddoppelsalz vor. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlöslich. Analysiert wurde die lufttrockene Substanz, indem beim Erhitzen des Salzes auf 100° partielle Zersetzung unter Abgabe von Quecksilberjodid eintritt.

Analyse: Zur Quecksilberbestimmung wurde das Doppelsalz in einer warmen, wässerigen Lösung von Cyankalium aufgelöst und dann bei ca. 80° in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Quecksilbersulfid setzte sich so gut filtrierbar ab.

0.2099 g Substanz gaben 0.0252 g Cr_2O_3.
0.1908 g Substanz gaben 0.0228 g Cr_2O_3.
0.1038 g Substanz gaben 0.0987 g AgJ.
0.2810 g Substanz gaben 0.2658 g AgJ.
0.2488 g Substanz gaben 13.8 ccm N (9°, 726 mm).
0.1964 g Substanz gaben 11.5 ccm N (8°, 727 mm).
0.4876 g Substanz gaben 0.0946 g HgS.
0.5240 g Substanz gaben 0.1020 g HgS.

Ber.: **Cr** 8.39 **J** 51.12 **N** 6.76 **Hg** 16.10
Gef.: **Cr** 8.22 8.17 **J** 51.40 51.13 **N** 6.34 6.73 **Hg** 16.72 16.77

6. **Rhodanid**, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](SCN)_6, H_2O$. (V.)

Man verreibt das rohe Sulfat der Reihe mit wenig Wasser zu einem Brei, fügt dann so lange tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis sich alles gelöst hat, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer überschüssigen, wässerigen Rhodankaliumlösung. Es entsteht so ein roter, krystallinischer Niederschlag des gesuchten Rhodanids. In bedeutend besserer Ausbeute, und zwar nahezu quantitativ, erhält man das Rhodanid durch Fällen der wässerigen Lösung des Chlorids der Reihe mit Rhodankalium; der Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. — Das Rhodanid bildet schöne, lange, ver-

filzte, rote Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; es löst sich gut in konzentriertem, wässerigem Ammoniak und in Pyridin, und zwar mit roter Farbe; beim Verdunsten der Lösungen in Ammoniak und Pyridin bleiben dunkle, klebrige Massen zurück. Beim Kochen mit Wasser tritt schnell Zersetzung ein. Es gelingt nicht, das Rhodanid aus seiner wässerigen Lösung mit Rhodankalium wieder auszufällen.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2568 g Substanz gaben bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0034 g.

Ber.:	$1H_2O$	1.74
Gef.:	$1H_2O$	1.32

Analyse des bei 110° getrockneten, wasserfreien Salzes $[Cr_4(OH)_6\,en_6](SCN)_6$.

0.2232 g Substanz gaben 0.0682 g Cr_2O_3.
0.2458 g Substanz gaben 0.0750 g Cr_2O_3.
0.2058 g Substanz gaben 0.2009 g AgSCN.
0.1614 g Substanz gaben 0.1565 g AgSCN.

Ber.:	Cr	20.46		SCN	34.16	
Gef.:	Cr	20.92	20.89	SCN	34.16	33.93

7. Nitrat, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](NO_3)_6, 6H_2O$. (V.)

Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure, so entsteht sofort ein roter, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag des gesuchten Nitrats. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch einmaliges Umfällen mit Salpetersäure erhält man das Nitrat völlig chlorfrei. — Das Nitrat ist sehr gut löslich in Wasser, und zwar mit schön roter Farbe; aus der wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure wieder weitgehend ausgefällt; in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Schon bei gelindem Erhitzen verpufft das Nitrat.

Analyse des lufttrockenen Salzes $[Cr_4(OH)_6\,en_6](NO_3)_6, 6H_2O$.

0.1000 g Substanz gaben 0.0268 g Cr_2O_3.
0.1172 g Substanz gaben 23.7 ccm N (20°, 720 mm).
0.1720 g Substanz verloren bei 110° 0.0156 g H_2O.

Ber.:	**Cr**	18.12	**N**	21.91	**$6H_2O$**	9.39
Gef.:	**Cr**	18.35	**N**	21.79	**$6H_2O$**	9.07

8. Sulfat, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](SO_4)_3$, $10H_2O$. (V.)

Man löst das rohe Sulfat der Reihe[1] in der eben nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure auf, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak; es fällt dann das Sulfat in analysenreiner Form aus. — Das Sulfat besteht aus mikroskopisch kleinen, roten Nädelchen; es ist in Wasser fast unlöslich, ebenso löst es sich nicht in Alkohol und Äther. Durch verdünnte Säuren wird es leicht gelöst; bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.4156 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverl. v. 0.0656 g.

Ber.:	**$10H_2O$**	15.81
Gef.:	**$10H_2O$**	15.78

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH_6\,en_6](SO_4)_3$.

0.1458 g Substanz gaben 0.0457 g Cr_2O_3.
0.1510 g Substanz gaben 0.0470 g Cr_2O_3.
0.2102 g Substanz gaben 0.1540 g $BaSO_4$.
0.1248 g Substanz gaben 0.0932 g $BaSO_4$.
0.1286 g Substanz gaben 20.5 ccm N (19°, 726 mm).
0.1836 g Substanz gaben 29 ccm N (20°, 732 mm).

Ber.:	**Cr**	21.74		**SO_4**	30.05		**N**	17.53
Gef.:	**Cr**	21.46	21.31	**SO_4**	30.14	30.65	**N**	17.41 17.31

9. Dithionat, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](S_2O_6)_3$, $7H_2O$. (V.)

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man eine konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumdithionat. Es entsteht sofort ein roter, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist nur noch schwach rot gefärbt. Das Dithionat ist in Wasser nur wenig löslich, in Alkohol und Äther ist es ganz unlöslich. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

[1] Die Darstellung des rohen Sulfats siehe S. 286 dieser Abhandlung.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.6317 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0614 g.

Ber.: $7H_2O$ 9.88
Gef.: $7H_2O$ 9.72

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6\,en_6].(S_2O_6)_3$.

0.1638 g Substanz gaben 0.0442 g Cr_2O_3.
0.1475 g Substanz gaben 0.0390 g Cr_2O_3.
0.1756 g Substanz gaben 0.2108 g $BaSO_4$.
0.1194 g Substanz gaben 0.1438 g $BaSO_4$.
0.1208 g Substanz gaben 16 ccm N (21°, 728 mm).
0.1922 g Substanz gaben 25.8 ccm N (21°, 724 mm).

Ber.: **Cr** 18.12 **S** 16.69 **N** 14.60
Gef.: **Cr** 18.48 18.10 **S** 16.48 16.54 **N** 14.37 14.48

10. Chromat, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](CrO_4)_3, 5H_2O$. (V.)

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man eine konzentrierte, wässerige Lösung des Chlorids der Reihe zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Kaliumchromat. Es bildet sich sofort ein voluminöser, bräunlichroter Niederschlag, der in Wasser nur wenig löslich ist. Die Ausbeute an Chromat beträgt aus 1 g Chlorid etwa 1 g. Das Chromat ist anscheinend amorph; durch längeres Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.6412 g Subst. zeigten bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0526 g.

Ber.: $5H_2O$ 8.12
Gef.: $5H_2O$ 8.20

Analyse des bei 110° getrockneten Salzes $[Cr_4(OH)_6\,en_6].(CrO_4)_3$.

0.2332 g Substanz gaben 0.1210 g Cr_2O_3.
0.3120 g Substanz gaben 0.1625 g Cr_2O_3.
0.1720 g Substanz gaben 24.9 ccm N (726 mm, 9°).
0.1442 g Substanz gaben 21.0 ccm N (727 mm, 8°).

Ber.: **Cr** 35.80 **N** 16.49
Gef.: **Cr** 35.53 35.66 **N** 16.56 16.74

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Zur Stereochemie des Chroms VII.

Über gemischte Luteosalze.

Von

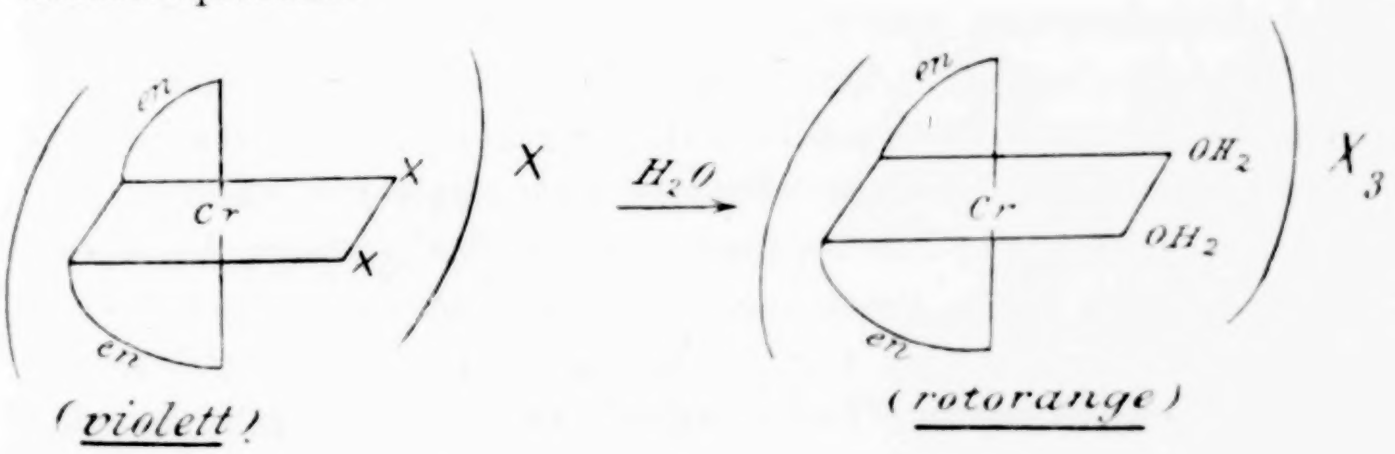
P. Pfeiffer

(experimentell bearbeitet von Th. Gassmann und H. Pietsch).

Im folgenden sollen die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts: $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ und $[Co\,en_2\,pn]X_3$ beschrieben werden. Ihre Darstellung erfolgte zu dem Zwecke, einen Beitrag zu der Frage zu liefern, ob sich die Konfigurationen metallhaltiger Ringsysteme mit koordinativen Bindungen und rein organischer Ringsysteme stereochemisch entsprechen.

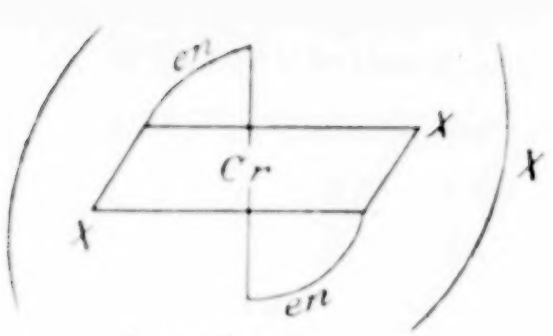
a) Stereochemisches.

In einer der vorhergehenden Abhandlungen[1] ist eingehend gezeigt worden, daſs man bei den isomeren Diacidochromsalzen $[Cr\,en_2\,X_2]X$ die intraradikalen negativen Reste X durch Einschiebung von Wassermolekülen in den Ionenzustand überführen kann, ohne daſs dabei die Isomerie verschwindet. Aus den violetten Cisdichloro- und Cisdibromosalzen entstehen so die rotorangen Cisdiaquosalze und aus den grünen Transdichloro- und Transdibromosalzen die braunorangen Transdiaquosalze:[2]

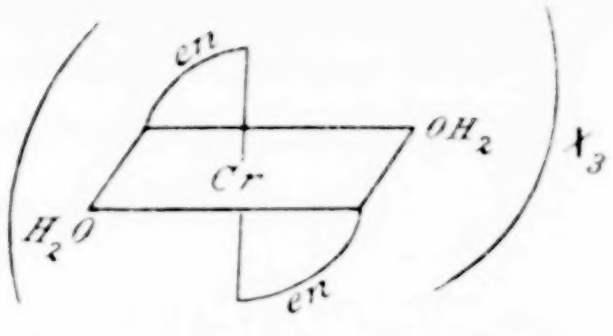


[1] Zur Stereochemie des Chroms V, *Z. anorg. Chem.* **58**, 228.

[2] Über das Vorhandensein von Doppelwassermolekülen in diesen Verbindungen, siehe die Abhandlung V, *Z. anorg. Chem.* **58**, 228.



(grün)



(braunorange)

Denkt man sich nun die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschiebung der Diamine Äthylendiamin (en) oder Propylendiamin (pn) hervorgerufen, also durch Moleküle, welche sich ringförmig an das Chromatom anschliefsen:

$$Cr\begin{cases}NH_2—CH_2\\ \quad\quad|\\ NH_2—CH_2\end{cases} \quad \text{resp.} \quad Cr\begin{cases}NH_2—CH.CH_3\\ \quad\quad|\\ NH_2—CH_2\end{cases},$$

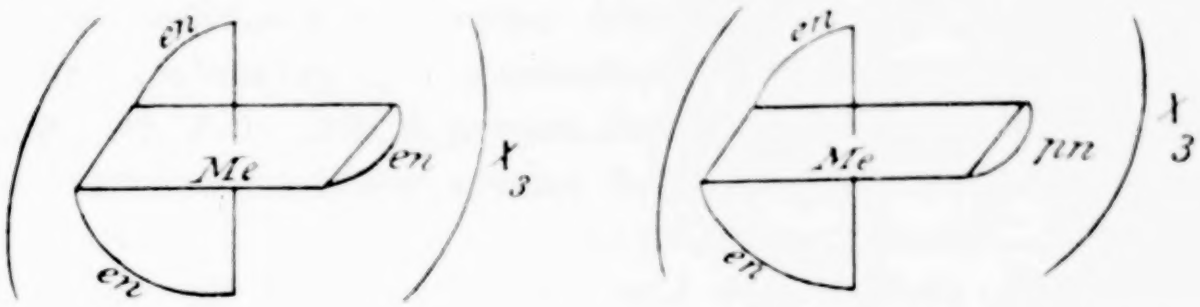
so ergibt sich die Frage, ob auch in diesen Fällen die Isomerie erhalten bleibt, ob also Luteosalze $[Cr\,en_2\,en]X_3$ und $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ in einer Cis- und einer Transform existieren können? Das Experiment hat folgendes ergeben: Die bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdiacidosalze des Chroms, $[Cr\,en_2\,X_2]X$ entstehenden Luteosalze $[Cr\,en_3]X_3$ sind völlig identisch; ebenso treten die auf analoge Weise dargestellten gemischten Luteochromsalze $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ nur in einer Form auf.

Ferner wurde gefunden, dafs Cis- und Transdichlorokobaltchlorid $[Co\,en_2\,Cl_2]Cl$ beim Behandeln mit Propylendiamin dasselbe Luteokobaltchlorid $[Co\,en_2\,pn]Cl_3$ geben, während es bekanntlich WERNER[1] gelungen ist, die Luteosalze $[Co\,en_2\,(NH_3)_2]X_3$ in zwei wohl charakterisierten isomeren Formen zu fassen.

Man sieht also, dafs ein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob man die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschiebung von Wassermolekülen, oder aber durch Einschiebung eines Äthylendiamin- resp. Propylendiaminmoleküls bewirkt. Im ersteren Falle bleibt die Isomerie erhalten, im letzteren Falle verschwindet sie. Eine Erklärung dieser Tatsache ergibt sich leicht auf Grund der Annahme, dafs die Konfiguration eines metallhaltigen Fünfringsystems mit zum Teil koordinativen Bindungen ganz der eines rein organischen Fünfringes entspricht. Dann ist in den Verbindungen der Formeln $[Me\,en_3]X_3$ und $[Me\,en_2\,pn]X_3$ eine Transstellung von

[1] *Ann. Chem.* **346** (1906), 59.

Äthylendiamin- und Propylendiaminmolekülen ausgeschlossen, und es kommen diesen Luteosalzen die Ciskonfigurationen



zu. Bei der Einwirkung von Äthylendiamin und Propylendiamin auf die Cisdiacidosalze findet also eine normale Einschiebung der Diaminmoleküle statt, während bei den Transdiacidosalzen mit der Luteosalzbildung eine Konfigurationsänderung von Trans nach Cis verbunden ist.

b) Eigenschaften der gemischten Luteosalze.

Über die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts, $[Cr\,en_2\,pn]X_3$ und $[Co\,en_2\,pn]X_3$, seien folgende Einzelheiten mitgeteilt:

In der Chromreihe sind vor allem das Bromid, Jodid und Rhodanid näher untersucht worden. Diese Salze bilden kleine, hellgelbe Kryställchen, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen; in Wasser sind sie leicht mit gelber Farbe löslich. Das Bromid und Jodid der Kobaltreihe krystallisieren in schönen braunstichiggelben goldglänzenden Nadeln, das Rhodanid der Kobaltreihe besteht aus kleinen, gelben Kryställchen. Schüttelt man das Luteokobaltbromid in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalisch reagierende gelbe Flüssigkeit, welche die Base $[Co\,en_2\,pn](OH)_3$ enthält.

Zur näheren Charakterisierung der neuen Luteokobaltsalze haben wir ihre Löslichkeiten in Wasser bestimmt. Die für die lufttrockenen Salze erhaltenen Zahlen seien im folgenden mitsamt den schon früher publizierten Löslichkeiten der Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminkobaltsalze[1] mitgeteilt; sie beziehen sich auf den Gehalt der gesättigten Lösungen an wasserfreiem Salz bei 16°:

$[Co\,en_3]Br_3$	$[Co\,en_2\,pn]Br_3$	$[Co\,pn_3]Br_3$
4.3%	15.5%	8.9%
$[Co\,en_3]J_3$	$[Co\,en_2\,pn]J_3$	$[Co\,pn_3]J_3$
2.55%	4.0%	4.3%
$[Co\,en_3](SCN)_3$	$[Co\,en_2\,pn](SCN)_3$	$[Co\,pn_3](SCN)_3$
2.0%	1.2%	0.81%

[1] *Ann. Chem.* **346** (1906) 59.

Diese Daten zeigen, dafs die untersuchten Luteosalze scharf durch ihre Löslichkeiten charakterisiert sind, so dafs also die Bestimmung der Löslichkeiten nahe verwandter komplexer Salze ein gutes Mittel ist, um sie voneinander zu unterscheiden. Von allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten sei hervorgehoben, dafs die Bromide löslicher sind als die Jodide und letztere wiederum löslicher als die Rhodanide. Besonders auffällig ist, dafs das gemischte Luteobromid $[Co\,en_2\,pn]Br_3$ eine gröfsere Löslichkeit besitzt als die beiden Bromide $[Co\,en_3]Br_3$ und $[Co\,pn_3]Br_3$ zusammengenommen.

c) Koordinationsisomerie bei den gemischten Luteosalzen.

Die weitere Untersuchung der gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts ergab zwei neue Beispiele für Koordinationsisomerie bei komplexen Metallverbindungen. Die folgenden beiden Reaktionen liefsen sich leicht realisieren:

(1) $[Cr\,en_3\,pn]Br_3 + [Co(C_2O_4)_3]K_3 = [Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3] + 3\,KBr.$

(2) $[Co\,en_2\,pn]Br_3 + [Cr(C_2O_4)_3]K_3 = [Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] + 3\,KBr.$

Nach Gleichung (1) entstand ein grünes Salz, nach Gleichung (2) ein isomeres, silbergraues Salz. Durch Abbau mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gingen die beiden isomeren Salze wieder rückwärts in diejenigen Luteobromide über, aus denen sie bei der Synthese entstanden waren. Aus dem grünen Salz konnte Luteochrombromid, aus dem silbergrauen Salz Luteokobaltbromid dargestellt werden. Hiermit sind also die Konstitutionsformeln der isomeren Doppeloxalate eindeutig auf analytischem und synthetischem Wege festgelegt.

Ganz analog den isomeren Doppeloxalaten wurden die isomeren Doppelcyanide $[Cr\,en_2\,pn][Co(CN)_6]$ und $[Co\,en_2\,pn][Cr(CN)_6]$ erhalten.[1]

Beide Verbindungen sind gelb gefärbt; dafs sie isomer zueinander sind, ergibt sich ganz scharf aus den Resultaten des Abbaus. Beim Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure geht die erstere Verbindung, welche aus Luteochrombromid und Kobalticyankalium entstanden ist, wieder rückwärts in Luteochrombromid über, während die zweite Verbindung, die aus Luteokobaltbromid und Chromicyankalium dargestellt worden ist, hierbei Luteokobaltbromid

[1] Die Stickstoffbestimmungen der bei 120° getrockneten Doppelcyanide stimmen am besten unter der Annahme, dafs diese Salze noch ein fest gebundenes H_2O-Molekül besitzen.

gibt. Wir haben also auch hier wieder völlig eindeutige Beziehungen, aus denen sich mit Sicherheit die Konstitutionsformeln der isomeren Salze erschliefsen lassen.

Die entsprechenden Isomeriefälle in der Triäthylendiamin-, Tripropylendiamin- und Hexamminreihe des Chroms und Kobalts sind schon früher von mir beschrieben worden.[1]

Experimenteller Teil.[2]

a) Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze, $[Co\ en_2\ pn]X_3$.

1. Bromid, $[Co\ en_2\ pn]Br_3$, $3\,H_2O$. (G.)

Zur Darstellung dieses Salzes geht man zweckmäfsig vom sauren Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid[3] aus. Man macht dasselbe zunächst durch Erhitzen auf 100° säurefrei und versetzt es dann in Portionen von 2 g mit je 1.5 g Propylendiaminmonohydrat (in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen). Hierbei geht schon ein Teil des grünen Dichlorosalzes in das gelbe Luteosalz über. Man vollendet die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade; sobald sich die ganze Masse gelb gefärbt hat, kühlt man ab, löst das gebildete Produkt in wenig Wasser, filtriert und versetzt das gelbe Filtrat solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, als sich noch ein Niederschlag bildet. Man saugt denselben ab, löst ihn in Wasser und fällt mit Bromwasserstoffsäure wieder das Bromid aus. Dann krystallisiert man das Salz aus warmem Wasser um. Die Ausbeute an reinem Bromid beträgt etwa $^3/_4$ g. — Ganz denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Propylendiaminmonohydrat auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid.[4] Die Isolierung des gebildeten Produktes geschieht genau nach den obigen Angaben. — Das Bromid bildet schöne braunstichiggelbe, goldglänzende, prismatische Nadeln, die in kaltem wie warmem Wasser gut löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16° 15.55 % (bezogen auf wasserfreies Salz). Schüttelt man

---

[1] *Ann. Chem.* **346** (1906), 28.

[2] Der Anteil der beiden Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Vermerk ersichtlich.

[3] Über die beste Gewinnungsweise dieses Salzes siehe Werner, *Ber.* **34** (1901), 1733.

[4] Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41** (1890), 448.

die wässerige Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag von Bromsilber; das gelbe Filtrat zeigt ausgesprochen alkalische Reaktion; es enthält die Base $[Coen_2pn](OH)_3$. Durch Kalilauge wird das Bromid erst beim Kochen zerstört; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Veränderung statt. Charakteristische Niederschläge entstehen in der 4 %igen wässerigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure, Jodkalium, Rhodankalium, xanthogensaurem Kali, Ferrocyankalium, Ferricyankalium und Bromwasser.

Analysen:

a) Bromid, dargestellt aus Transdichlorosalz.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.4260 g Substanz gaben bei 120° 0.0424 g Gewichtsabnahme.
0.4530 g Substanz gaben bei 120° 0.0414 g Gewichtsabnahme.

Ber.:	$3H_2O$	9.87	
Gef.:	$3H_2O$	9.95	9.14

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1436 g Substanz gaben 0.0456 g $CoSO_4$.
0.0829 g Substanz gaben 0.0266 g $CoSO_4$.
0.1253 g Substanz gaben 0.1430 g AgBr.
0.1171 g Substanz gaben 0.1347 g AgBr.
0.1461 g Substanz gaben 23.2 ccm N (17°, 719 mm).
0.1166 g Substanz gaben 18.8 ccm N (18°, 712 mm).
0.1258 g Substanz gaben 0.0798 g CO_2 und 0.0615 g H_2O.
0.1187 g Substanz gaben 0.0770 g CO_2 und 0.0575 g H_2O.

Ber.:	**Co**	11.97		**Br**	48.68		**N**	17.04
Gef.:	**Co**	12.08	12.21	**Br**	48.57	48.95	**N**	17.39 17.42
Ber.:	**C**	17.04		**H**	5.27			
Gef.:	**C**	17.30	17.68	**H**	5.47	5.42		

b) Bromid, dargestellt aus Cisdichlorosalz.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1234 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0124 g.

Ber.:	$3H_2O$	9.87
Gef.:	$3H_2O$	10.05

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1203 g Substanz gaben 0.1378 g AgBr.
0.1030 g Substanz gaben 16.0 ccm N (16°, 730 mm).

Ber.:	**Br**	48.68	**N**	17.04
Gef.:	**Br**	48.74	**N**	17.36

Löslichkeitsbestimmungen des lufttrockenen Bromids.
(Substanzproben dargestellt aus Transdichlorosalz.)

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässerigen Lösung des Bromids hinterliefsen nach dem Verdunsten des Wassers 0.3104 g wasserfreies Bromid; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm der gesättigten Bromidlösung einen Rückstand von 0.3120 g wasserfreiem Bromid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Bromids zu 15.5%, resp. 15.6%, bezogen auf wasserfreies Salz.

2. Jodid, $[Co\,en_2\,pn]J_3$, $3\,^1/_2\,H_2O$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[Co\,en_2\,Cl_2]Cl$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Jodkalium. Es bildet sich eine reichliche gelbe Fällung, die man aus warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Jodid in Form schöner, glänzender, braunstichig-goldgelber Nadeln, deren Löslichkeit in Wasser bei 16° 4.0% beträgt (bezogen auf wasserfreies Jodid; Mittelwert). Ein Gemenge von $[Co\,en_3]J_3$ und $[Co\,pn_3]J_3$ besitzt bei 16° eine Gesamtlöslichkeit von 5.5%.

Analysen:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.8683 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0783 g H_2O.
0.3025 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0270 g H_2O.

Ber.:	$\mathbf{3\,^1/_2\,H_2O}$	9.04	
Gef.:	$\mathbf{3\,^1/_2\,H_2O}$	9.02	8.92

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1400 g Substanz gaben 0.0354 g $CoSO_4$.
0.1426 g Substanz gaben 0.0361 g $CoSO_4$.
0.1178 g Substanz gaben 0.1304 g AgJ.
0.1091 g Substanz gaben 0.1211 g AgJ.
0.2264 g Substanz gaben 0.2518 g AgJ.
0.1427 g Substanz gaben 17.5 ccm N (20°, 735 mm).
0.1137 g Substanz gaben 14.0 ccm N (20°, 730 mm).

Ber.:	**Co** 9.31		**J** 60.06			**N** 13.25	
Gef.:	**Co** 9.62	9.63	**J** 59.83	60.00	60.12	**N** 13.55	13.54

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässerigen Lösung des lufttrockenen Jodids hinterliefsen nach dem Abdampfen des Wassers 0.0785 g wasserfreies Jodid; bei einer Kontrollbestimmung gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Jodidlösung einen Rückstand von 0.0816 g wasserfreiem Jodid. Hiernach beträgt die Löslichkeit des Jodids in Wasser bei 16° 3.92, resp. 4.08, also im Mittel 4.00 % (bezogen auf wasserfreies Salz).

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässerigen Lösung eines Gemenges von 0.3 g $[Co\,en_3]J_3$, H_2O und 0.5 g $[Co\,pn_3]J_3$, H_2O hinterliefsen nach dem Eindampfen einen Rückstand von 0.1106 g an wasserfreien Jodiden. Hiernach besitzt das Gemenge der Jodide eine Gesamtlöslichkeit von 5.5 % (bezogen auf die wasserfreien Salze). Das untersuchte Jodid $[Co\,en_2\,pn]J_3$ ist also sicher verschieden von einem Gemenge der Jodide $[Co\,en_3]J_3$ und $[Co\,pn_3]J_3$.

3. Rhodanid, $[Co\,en_2pn](SCN)_3$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium. Es bildet sich ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, den man absaugt, mit Alkohol auswäscht und an der Luft trocknet. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus warmem Wasser erhält man das Rhodanid in Form kleiner gelber Kryställchen, deren Farbe satter ist, als die des

analogen Luteochromrhodanids $[Cr\,en_2pn](SCN)_3$. Beim Erhitzen des Rhodanids auf 80—90° ändert sich seine Farbe nicht wesentlich. Es ist wasserfrei; beim Erhitzen tritt nur ein minimaler Gewichtsverlust ein (0.1776 g lufttrockene Substanz verloren 0.0007 g an Gewicht). Die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser bei 16° beträgt im Mittel 1.19 %.

Analysen der bei 80—90° getrockneten Substanz:

0.1068 g Substanz gaben 0.0386 g $CoSO_4$.
0.0873 g Substanz gaben 0.0317 g $CoSO_4$.
0.0768 g Substanz gaben 0.0892 g AgSCN.
0.0869 g Substanz gaben 0.1004 g AgSCN.
0.0759 g Substanz gaben 20.4 ccm N (18°, 727 mm).
0.0909 g Substanz gaben 23.9 ccm N (17°, 729 mm).

Ber.:	**Co**	13.82		**SCN**	40.75		**N**	29.51
Gef.:	**Co**	13.75	13.81	**SCN**	40.64	40.42	**N**	29.65 29.25

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässerigen Lösung des Rhodanids hinterliefsen beim Eindampfen 0.0240 g Salz; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Rhodanidlösung einen Rückstand von 0.0235 g Rhodanid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser zu 1.20 resp. 1.18 %.

4. Trioxalatokobaltiat, $[Co\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3], 5H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer wässerigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumkobaltioxalat. In kurzer Zeit fällt dann das gewünschte Doppelsalz in schönen, glänzenden, grünen Kryställchen aus; man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.6 g. In der Farbe entspricht das Doppelsalz völlig dem analog konstituierten Chrom-Kobaltsalz $[Cr\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$.

Analysen:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes:

0.2512 g Substanz verloren bei 60—70° 0.0352 g H_2O.
0.2217 g Substanz verloren bei 60—70° 0.0293 g H_2O.

Ber.:	$\mathbf{5H_2O}$	13.51	
Gef.:	$\mathbf{5H_2O}$	14.01	13.22

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1092 g Substanz gaben 0.0588 g $CoSO_4$.
0.0914 g Substanz gaben 0.0255 g Co_3O_4.
0.0994 g Substanz gaben 0.0273 g Co_3O_4.
0.1115 g Substanz gaben 15.0 ccm N (20°, 712 mm).
0.1075 g Substanz gaben 14.4 ccm N (20°, 720 mm).

Ber.:	**Co**	20.49			**N**	14.58	
Gef.:	**Co**	20.48	20.49	20.17	**N**	14.68	14.78

5. **Trioxalatochromiat,** $[Co\,en_2pn][Cr(C_2O_4)_3]$, $4^1/_2\,H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe 1 g blaues oxalsaures Chromkali. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Magma glänzender, silbergrauer Kryställchen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an lufttrockenem Produkt beträgt etwa 1.5 g. Das so erhaltene Doppelsalz ist in Wasser, wie in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Wird es mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure mehrmals verrieben, so entsteht ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne, gelbe Nadeln bildet. Dieselben stellen, gemäfs den Ergebnissen der Analyse, das Luteokobaltbromid $[Co\,en_2pn]$. Br_3 dar.

a) Analyse des Doppelsalzes.

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (dasselbe wird beim Erhitzen graustichig braun):

0.1570 g Substanz verloren bei 100—120° 0.0192 g H_2O.

Ber.:	$\mathbf{4^1/_2\,H_2O}$	12.46
Gef.:	$\mathbf{4^1/_2\,H_2O}$	12.23

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1096 g Substanz gaben 14.6 ccm N (21° 725 mm).
0.1539 g Substanz gaben 20.2 ccm N (20°, 723 mm).

Ber.:	**N**	14.73
Gef.:	**N**	14.76 14.55

b) Analyse des durch Spaltung gewonnenen Bromids, $[Co\,en_2pn]Br_3$ (getrocknet bei 100°).

0.0902 g Substanz gaben 0.0276 g $CoSO_4$.
0.1104 g Substanz gaben 0.1254 g AgBr.
0.1448 g Substanz gaben 0.1650 g AgBr.

Ber.: **Co** 11.97 **Br** 48.68
Gef.: **Co** 11.64 **Br** 48.34 48.49

6. Hexacyanokobaltiat, $[Co\,en_2pn][Co(CN)_6], 3\,H_2O$. (P.)

Man fügt zu einer wässerigen Lösung von 0.8 g Kaliumkobalticyanid eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe. Es bildet sich bald in reichlicher Menge ein Niederschlag von goldglänzenden, kleinen gelben Kryställchen, die man absaugt, mit Wasser gut wäscht und auf Thon an der Luft trocknet. Das Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich.

Analysen:

Wasserbestimmung der lufttrockenen Substanz.

0.1112 g Substanz verloren bei 70—80° 0.0112 g H_2O.
0.2234 g Substanz verloren bei 70—80° 0.0233 g H_2O.

Ber.: **$3H_2O$** 10.34
Gef.: **$3H_2O$** 10.07 10.43

Analyse der wasserfreien Substanz.

0.0937 g Substanz gaben 0.0628 g $CoSO_4$.
0.1123 g Substanz gaben 0.0748 g $CoSO_4$.
0.0905 g Substanz gaben 29.2 ccm N (21°, 731 mm).
0.0953 g Substanz gaben 30.4 ccm N (22°, 731 mm).

Ber.: **Co** 25.21 **N** 35.90
Gef.: **Co** 25.50 25.34 **N** 36.03 35.50

7. Hexacyanochromiat, $[Co\,en_2pn][Cr(CN)_6], 4\,H_2O$. (P.)

Man gibt eine konzentrierte, wässerige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe zu einer wässerigen Lösung von 0.8 g Chromicyankalium. Die Flüssigkeit bleibt zunächst völlig klar; allmählich krystallisiert dann das Doppelcyanid in glänzenden, gelben, durchsichtigen, unregelmäfsig begrenzten prismatischen Nadeln aus. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.7 g. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; dagegen löst es sich in einer wässerigen Bromkaliumlösung leicht auf. — Zum Abbau wird das Doppelsalz fein gepulvert und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet; es findet lebhafte Blausäureentwickelung statt. Nach ca. 2 Stunden prefst

man die Masse auf Ton ab und gibt von neuem Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach etwa 1 Stunde prefst man wiederum auf Ton ab und krystallisiert das entstandene gelbe Pulver nunmehr aus warmem Wasser um. Man erhält so die charakteristischen goldglänzenden, braunstichig-gelben Nadeln des Luteokobaltbromids $[Co\,en_2pn]Br_3$.

Analysen:

a) Analysen des Doppelcyanids.

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, dafs das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes $[Co\,en_2pn].[Cr(CN)_6], 4\,H_2O$.

0.1534 g Substanz verloren bei 120° 0.0168 g H_2O.
0.1547 g Substanz verloren bei 120° 0.0169 g H_2O.
0.2008 g Substanz verloren bei 120° 0.0221 g H_2O.

Ber.:	$3H_2O$	10.13
Gef.:	$3H_2O$	10.95 10.92 11.01

Analyse des getrockneten Salzes $[Co\,en_2pn][Cr(CN)_6]$, H_2O.

0.1114 g Substanz gaben 35.2 ccm N (22°, 729 mm).
0.1525 g Substanz gaben 48.6 ccm N (23°, 732 mm).

Ber.:	N	35.07
Gef.:	N	35.07 35.40

b) Analyse des Spaltungsproduktes $[Co\,en_2pn]Br_3$. (Bei 100° getrocknet.)

0.1037 g Substanz gaben 0.0317 g $CoSO_4$.
0.0807 g Substanz gaben 0.0916 g AgBr.

Ber.:	Co	11.97	Br	48.68
Gef.:	Co	11.63	Br	48.30

b) Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2\,pn]X_3$.

1. Bromid, $[Cr\,en_2pn]Br_3, 3\,H_2O$. (P.)

Man versetzt eine konzentrierte, wässerige, mit HBr angesäuerte Lösung des Rhodanids oder Jodids der Reihe mit Bromkalium. Nach einiger Zeit fällt ein gelber, fein krystallisierter Niederschlag aus, der aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystalli-

siert wird. Man erhält so gelbe, glänzende, sternförmig gruppierte Nädelchen, die reines Bromid darstellen. — Das rohe Bromid läfst sich auch zweckmäfsig durch Umfällen mit Bromwasserstoffsäure reinigen. — Das Bromid ist in Wasser gut löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Äther.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2173 g Subst. gab. bei 120° einen Gewichtsverl. v. 0.0208 g H_2O.

Ber.: **$3H_2O$** 10.00
Gef.: **$3H_2O$** 9.57

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1389 g Substanz gaben 0.0222 g Cr_2O_3.
0.1221 g Substanz gaben 0.0194 g Cr_2O_3.
0.0981 g Substanz gaben 0.1138 g AgBr.
0.0952 g Substanz gaben 0.1108 g AgBr.
0.1158 g Substanz gaben 0.1338 g AgBr.
0.1042 g Substanz gaben 16.6 ccm N (23°, 730 mm).

Ber.:	**Cr**	10.72		**Br**	49.37			**N**	17.28
Gef.:	**Cr**	10.94	10.88	**Br**	49.37	49.53	49.17	**N**	17.65

2. Jodid, $[Cr\,en_2pn]J_3, 2H_2O$. (P.)

Man löst das Rhodanid der Reihe in möglichst wenig Wasser und gibt zur Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodkalium. Es scheiden sich nach kurzer Zeit eine Menge feiner, glänzender, gelber Nädelchen aus. Dieselben werden mehrfach aus warmem Wasser umkrystallisiert. — Die Löslichkeit des Jodids in Wasser ist viel gröfser als die des entsprechenden Salzes der Triäthylendiaminchromreihe, $[Cr\,en_3]J_3, H_2O$. In Alkohol und Äther ist das Jodid unlöslich.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2001 g Substanz verloren bei 90—100° 0.0114 g H_2O.

Ber.: **$2H_2O$** 5.43
Gef.: **$2H_2O$** 5.70

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.0786 g Substanz gaben 0.0096 g Cr_2O_3.
0.1229 g Substanz gaben 0.0153 g Cr_2O_3.

0.1469 g Substanz gaben 0.1658 g AgJ.
0.0914 g Substanz gaben 0.1025 g AgJ.
0.1024 g Substanz gaben 12.6 ccm N (20°, 727 mm).

Ber.:	**Cr**	8.31		**J**	60.76		**N**	13.40
Gef.:	**Cr**	8.36	8.52	**J**	61.01	60.62	**N**	13.71

3. **Rhodanid,** $[Cr\,en_2\,pn](SCN)_3, {}^1/_2\,H_2O$. (G. u. P.)

Man versetzt 2 g des bei 100° getrockneten Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorids, $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$, mit stark $^1/_2$ g Propylendiaminmonohydrat und erhitzt dann das Gemenge auf dem Wasserbad in einem kleinen Kölbchen mit Steigrohr. Sobald die Masse gelb geworden ist, löst man sie in möglichst wenig Wasser, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine konzentrierte, wässerige Lösung von Rhodanammonium. Es scheiden sich dann bald in reichlicher Menge kleine, gelbe Krystalle aus, die mehrfach aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisiert werden. Das Rhodanid besteht in reinem Zustand aus kleinen, gelben, verfilzten Nädelchen, die in Wasser gut löslich sind, sich aber in Alkohol und Äther nicht lösen. Die konzentrierte wässerige Lösung des Rhodanids gibt mit HBr, HJ, KBr und KJ krystallinische gelbe Niederschläge. Erhitzt man das Rhodanid auf 100—110°, so färbt es sich unter Zersetzung rot.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1372 g Substanz verloren bei 80—90° 0.0027 g H_2O.
0.6866 g Substanz verloren bei 60° 0.0138 g H_2O.
0.3556 g Substanz verloren bei 60° 0.0071 g H_2O.

Ber.:	$^1/_2\,H_2O$	2.10		
Gef.:	$^1/_2\,H_2O$	1.97	2.01	2.00

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0944 g Substanz gaben 0.0171 g Cr_2O_3.
0.1235 g Substanz gaben 0.0223 g Cr_2O_3.
0.0899 g Substanz gaben 0.0162 g Cr_2O_3.
0.0916 g Substanz gaben 0.1069 g AgSCN.
0.0910 g Substanz gaben 0.1075 g AgSCN.
0.0865 g Substanz gaben 0.1017 g AgSCN.
0.1100 g Substanz gaben 30.4 ccm N (22°, 725 mm).

Ber.:	**Cr**	12.40			**SCN**	41.42		**N**	30.00
Gef.:	**Cr**	12.40	12.36	12.34	**SCN**	40.83	41.34 41.14	**N**	30.51

4. Vergleich der Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin und Propylendiamin auf Cis- und Transdiacidodiäthylendiaminchromsalze.

a) Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin.

Es wurde die Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$ und auf Cis- und Transdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$ untersucht.

Die Diacidosalze wurden so lange mit $1\,^1/_2$ Molekülen Äthylendiaminmonohydrat auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis die ursprünglich violette resp. grüne Masse gelb geworden war. Die so aus Cis- und Transdichlorochlorid gebildeten gelben Chloride $[Cr\,en_3]Cl_3$ waren völlig identisch. Nach dem Umkrystallisieren derselben aus warmem, alkoholischem Wasser wurden in beiden Fällen durchsichtige, gelbe, in Wasser spielend lösliche, prismatische Nadeln erhalten, aus denen durch doppelten Umsatz mit Jodkalium identische Jodide $[Cr\,en_3]J_3$ entstanden (letztere bilden glänzende, gelbe Täfelchen mit verschiedenartigen Umrifsformen).

Auch die aus Cis- und Transdibromobromid dargestellten Bromide $[Cr\,en_3]Br_3$ waren in bezug auf Farbe, Krystallgehalt und Löslichkeit völlig identisch. Beim doppelten Umsatz mit blauem oxalsaurem Chromkali gaben sie dasselbe Doppelsalz $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ und beim Behandeln der Bromide mit Kobaltchlorür, Salzsäure und Alkohol entstanden in beiden Fällen schöne grüne Nadeln eines Kobaltchlorürdoppelsalzes des Luteochlorids, die sich in nichts voneinander unterschieden.

Analyse des Luteojodids aus Cisdichlorochlorid:

0.2509 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0068 g H_2O.

0.1179 g lufttrockene Substanz gaben 0.1312 g AgJ.

$[Cr\,en_3]J_3, H_2O$	Ber.:	**1 H_2O** 2.85	**J** 60.37
	Gef.:	**1 H_2O** 2.71	**J** 60.15

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid:

0.1081 g lufttrockene Substanz gaben 0.1208 g AgJ.

$[Cr\,en_3]J_3, H_2O$	Ber.:	**J** 60.37
	Gef.:	**J** 60.40

b) Einwirkungsprodukte von Propylendiamin.

Zur Untersuchung kam die Einwirkung von Propylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[Cr\,en_2\,Cl_2]Cl$ und auf Transdibromobromid $[Cr\,en_2\,Br_2]Br$.

Die Diacidosalze wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbad so lange mit $1\,^1/_2$ Molekülen Propylendiaminmonohydrat erwärmt, bis die ursprünglich violette, resp. grüne Masse gelb geworden war. Dann wurden die entstandenen Produkte in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure umgefällt und die so erhaltenen Luteobromide $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ durch Umsatz mit Jodkalium in die Jodide $[Cr\,en_2\,pn]J_3$ übergeführt, die aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert wurden.

Der Vergleich der so aus Cis- und Transdichlorochlorid erhaltenen Luteojodide ergab folgendes: Beide Jodide, die in gleicher Art und Weise aus der wässerigen Lösung auskrystallisieren, stellen goldgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die dieselbe Gröfsenordnung, Farbennuance und Löslichkeit zeigen; auch unter dem Mikroskop konnte kein Unterschied aufgefunden werden. Gibt man zu der konzentrierten, wässerigen Lösung der Jodide eine konzentrierte Rhodanammoniumlösung, so scheidet sich in beiden Fällen ein Luteorhodanid $[Cr\,en_2\,pn](SCN)_3$ aus; die aus den beiden Jodiden erhaltenen Rhodanide sind in bezug auf Farbe, Löslichkeit und Krystallgehalt wiederum völlig identisch. Beide Rhodanide zeigen unter dem Mikroskop Büschel von Nädelchen, die häufig zu vieren zentral zusammengewachsen sind. Setzt man die beiden Luteojodide mit blauem oxalsaurem Chromkali um, so erhält man identische Krystalle des Doppelsalzes $[Cr\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3]$ (grausilbernschillernde Blättchen).

Das aus dem Transdibromobromid dargestellte Jodid $[Cr\,en_2\,pn]J_3$ unterscheidet sich in nichts von den bisher besprochenen Jodiden.

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid (die Analysen des aus Cisdichlorochlorid gewonnenen Luteojodids sind schon weiter oben angegeben worden).

0.0820 g einer bei 100° getrockneten Substanzprobe gaben 0.0918 g AgJ.

$[Cr\,en_2\,pn]J_3$	Ber.:	J 60.76
	Gef.:	J 60.51

5. **Trioxalatochromiat**, $[Cr\,en_2\,pn]\,[Cr(C_2O_4)_3]\,.\,4\,^1/_2\,H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe, eine Lösung der äquimolekularen Menge von blauem, oxalsaurem Chromkali. Es entsteht sofort, in sehr guter Ausbeute, ein Niederschlag von grausilbern schillernden Blättchen,

die abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen werden. Das Doppelsalz ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Analyse:

H_2O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1752 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0226 g.

Ber.:	$4\,^1/_2\,H_2O$	12.59
Gef.:	$4\,^1/_2\,H_2O$	12.90

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1526 g Substanz gaben 0.0408 g Cr_2O_3.
0.1123 g Substanz gaben 15.4 ccm N (19°, 723 mm).
0.1564 g Substanz gaben 21.2 ccm N (19°, 723 mm).

Ber.:	Cr 18.53	N 14.94	
Gef.:	Cr 18.31	N 15.25	15.07

6. **Trioxalatokobaltiat,** $[Cr\,en_2\,pn]\,[Co(C_2O_4)_3],\,4\,^1/_2\,H_2O$. (P.)

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 0.5 g des Bromids der Reihe eine wässerige Lösung von 0.5 g Kobaltikaliumoxalat, so entsteht sofort ein Niederschlag von schönen, glänzenden, flachen, grünen Nadeln. Dieselben werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist sehr gut; in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Wird das Doppelsalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, so bildet sich ein gelbes Pulver. Preſst man dasselbe auf einer Tonplatte ab, löst es in Wasser und fällt die Lösung dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man einen krystallinischen, gelben Niederschlag, der gemäfs seinen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse aus dem Diäthylendiaminpropylendiaminchrombromid $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ besteht.

a) Analyse des Doppelsalzes:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.3246 g Substanz gaben bei 60—70° einen Gewichtsverlust von 0.0408 g H_2O.[1]

Ber.:	$4\,^1/_2\,H_2O$	12.46
Gef.:	$4\,^1/_2\,H_2O$	12.57

[1] Eine andere Substanzprobe zeigte einen etwas höheren Wassergehalt.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1109 g Substanz gaben 15.3 ccm N (18°, 709 mm).
0.0974 g Substanz gaben 13.2 ccm N (18°, 711 mm).
0.1419 g Substanz gaben 18.8 ccm N (22.5°, 730 mm).
0.1412 g Substanz gaben 18.7 ccm N (21°, 730.5 mm).

Ber.: **N** 14.73
Gef.: **N** 15.10 14.87 14.70 14.78

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ (getrocknet bei 100°):

0.0914 g Substanz gaben 0.0143 g Cr_2O_3.
0.1315 g Substanz gaben 0.1530 g AgBr.

Ber.: **Cr** 10.72 **Br** 49.37
Gef.: **Cr** 10.71 **Br** 49.51

7. Hexacyanochromiat, $[Cr\,en_2\,pn][Cr(CN)_6], 3H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Chromicyankalium (0.5 g). Dasselbe löst sich bald auf und es beginnt dann allmählich die Abscheidung des Doppelsalzes in kleinen, gelben, glänzenden Kryställchen. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft. Die Ausbeute an dem Doppelcyanid ist schlecht; sie beträgt bei Anwendung der oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien etwa 0.1 g.

In Wasser ist das Doppelsalz fast ganz unlöslich; dagegen löst es sich glatt mit gelber Farbe in einer wässerigen Bromkaliumlösung.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.0835 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0092 g.

Ber.: **$3H_2O$** 10.65
Gef.: **$3H_2O$** 11.02

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0889 g Substanz gaben 0.0296 g Cr_2O_3.
0.0962 g Substanz gaben 0.0321 g Cr_2O_3.
0.0741 g Substanz gaben 0.0246 g Cr_2O_3.
0.0806 g Substanz gaben 26.2 ccm N (19°, 726 mm).
0.0873 g Substanz gaben 28.8 ccm N (19°, 724 mm).

Ber.:	**Cr**	22.94			**N**	37.00	
Gef.:	**Cr**	22.80	22.85	22.73	**N**	36.30	36.74

8. Hexacyanokobaltiat, $[Cr\,en_2\,pn]\,[Co(CN)_6]$, $3\,H_2O$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Kobalticyankalium (0.5 g). Nachdem sich das Cyanid aufgelöst hat, beginnt allmählich die Abscheidung kleiner gelber, glänzender Krystalle. Dieselben werden mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist schlecht. In Wasser, wie den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist dasselbe fast unlöslich; dagegen löst es sich leicht in einer wässerigen Bromkaliumlösung.

Zum Abbau läfst man das Doppelsalz zunächst etwa 24 Stunden lang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure stehen, prefst die entstandene Masse auf Ton ab und behandelt den Rückstand nochmals 1 Stunde lang mit Bromwasserstoffsäure. Dann löst man das rein gelbgefärbte Produkt, nachdem man es vorher wiederum auf Ton abgepreſst hat, in möglichst wenig Wasser und setzt zur Lösung etwas konzentrierte Bromwasserstoffsäure. Es krystallisiert dann bald das Luteochrombromid, $[Cr\,en_2\,pn]\,Br_3$, in hellgelben, glänzenden, in Wasser spielend löslichen Nädelchen aus.

a) Analyse des Doppelcyanids:

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, dafs das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes $[Cr\,en_2\,pn]\,[Co(CN)_6]$, $3\,H_2O$.

0.1798 g Substanz gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0122 g H_2O.

Ber.:	$\mathbf{2\,H_2O}$	6.99
Gef.:	$\mathbf{2\,H_2O}$	6.02

Analyse des getrockneten Salzes $[Cr\,en_2\,pn]\,[Co(CN)_6]$, H_2O:

0.1321 g Substanz gaben 41.5 ccm N (22°, 735 mm).
0.1282 g Substanz gaben 40.4 ccm N (22°, 732 mm).

Ber.:	**N**	35.07	
Gef.:	**N**	35.16	35.12

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids $[Cr\,en_2\,pn]Br_3$ (getrocknet bei 100°):

0.0983 g Substanz gaben 0.0162 g Cr_2O_3.
0.0897 g Substanz gaben 0.1044 g AgBr.

Ber.:	**Cr** 10.72	**Br** 49.37
Gef.:	**Cr** 11.28	**Br** 49.53

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Zusammenstellung der Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen.

Von

P. Pfeiffer.

Im Anschlufs an meine bisherigen Publikationen über anorganische Isomerieerscheinungen möchte ich im folgenden eine kurze systematische Zusammenstellung von sämtlichen bisher bekannt gewordenen isomeren Chromsalzen geben, um so die Übersicht über dieses Gebiet zu erleichtern.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, kennt man beim Chrom jetzt insgesamt 29 Isomeriefälle.[1] Die Zahl der isomeren Formen eines Salzes ist im allgemeinen gleich zwei; jedoch konnten die Verbindungen $CrCl_3 + 6H_2O$, $CrCo(C_2O_4)_3 + 3en$ und $\{Cr_2(SCN)_6 + 3en\}_n$ in drei und die Verbindung $\{Cr(SCN)_3 + 3NH_3\}_n$ sogar in sieben isomeren Formen erhalten werden. Die Konstitutions- und Konfigurationsformeln der isomeren Salze haben sich mit ganz wenigen Ausnahmen exakt bestimmen lassen, so dafs sich die Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen denen der organischen Chemie ebenbürtig an die Seite stellen.

Unter Zugrundelegung der Wernerschen Systematik anorganischer Isomeriefälle[2] wurden die einzelnen Verbindungen auf folgende fünf Klassen verteilt:

I. Koordinationsisomerie und Koordinationspolymerie.[3]

II. Hydratisomerie und Hydratpolymerie.[4]

---

[1] Hierbei sind isomere Salzreihen immer nur als ein Isomeriefall aufgefafst worden.

[2] A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1905), S. 158.

[3] Über die Beziehungen der in diesem Kapitel untergebrachten polymeren Verbindungen zu den koordinationsisomeren siehe P. Pfeiffer, *Ann.* **346** (1906), 29; der Name „Koordinationspolymerie" rührt von Werner her.

[4] Der Name Hydratpolymerie ist in Analogie mit der von Werner aufgestellten Bezeichnung Koordinationspolymerie gewählt worden. Aus der Ver-

III. Ionisationsmetamerie.
IV. Stereoisomerie.
V. Isomerie der zweikernigen Rhodo- und Erythrosalze.

Bei jedem Salz befinden sich kurze Angaben über Farbe und Krystallgestalt; aufserdem sind auch die notwendigen Literaturangaben beigefügt worden.

I. Koordinationsisomerie und Koordinationspolymerie.[1]

a) Cr-Salze.

1. $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$; Hexamminchrom-trioxalatochromiat. Dunkelgrüne Blättchen. (P. Pfeiffer u. S. Basci, *Ann.* **346** (1906), 46).

$[Cr(NH_3)_4(C_2O_4)][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$; Oxalatotetramminchromdioxalatodiamminchromiat. Orangerote Schuppen. (P. Pfeiffer und S. Basci, *Ann.* **346** (1906), 48; P. T. Cleve, Bidrag till Kännedomen om Ammoniakaliska Kromföreningar (1865)).

2. $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminchrom-trioxalatochromiat. Graugrüne, glänzende Blättchen. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **342** (1906), 297; P. Pfeiffer, *Ann.* **346** (1906), 33).

$[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminchromdioxalatoäthylendiaminchromiat. Rote Krystalle. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **342** (1906) 292).

3. $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]$; Dibisaquodiäthylendiaminchrom-trioxalatochromiat. Glänzende, violettbraune Blättchen. (P. Pfeiffer und R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

$[Cr\,en_2(C_2O_4)_2][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminchrom-dioxalatodibisaquochromiat. Kleine, glänzende, gelb-

bindung $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ erhalten wir durch Einlagerung der beiden extraradikalen Wassermoleküle den hydratisomeren Körper $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$. Denken wir uns nun genau denselben Prozefs bei der komplexen Verbindung $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_2[Cr(OH_2)_4Cl_2].2H_2O$ durchgeführt, so entsteht das Hexaquosalz $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_2Cr(OH_2)_6]Cl_2$, das natürlich in die beiden Hälften $[Cr(OH_2)_6](SO_4)Cl$ zerfallen wird; wir können hier also von „Hydratpolymerie“ reden.

[1] Bei den isomeren Salzen dieser Klasse sind der besseren Übersichtlichkeit halber die Formeln der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindungen aufgeschrieben worden; die Angaben über die Eigenschaften der Isomeren beziehen sich aber auf die krystallisierten, lufttrockenen Salze.

rote Kryställchen. (P. Pfeiffer u. R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

4. $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$; Trirhodanatotriammminchrom. (A. Werner: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ (1905), Seite 160.

$[Cr(NH_3)_6][Cr(SCN)_6] = Cr_2(NH_3)_6(SCN)_6$; Hexamminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. Werner l. c.)

$[Cr(NH_3)_4(SCN)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4] = Cr_2(NH_3)_6(SCN)_6$; Dirhodanatotetramminchrom-tetrarhodanatodiammminchromiat. (A. Werner l. c.)

$[Cr(NH_3)_5(SCN)][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 = Cr_3(NH_3)_9(SCN)_9$; Rhodanatopentamminchrom-tetrarhodanatodiammminchromiat. (A. Werner l. c.)

$[Cr(NH_3)_6][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3 = Cr_4(NH_3)_{12}(SCN)_{12}$; Hexammminchrom-tetrarhodanatodiammminchromiat (A. Werner l. c.)

$[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6] = Cr_4(NH_3)_{12}(SCN)_{12}$; Dirhodanatotetramminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. Werner l. c.)

$[Cr(NH_3)_5(SCN)]_3[Cr(SCN)_6]_2 = Cr_5(NH_3)_{15}(SCN)_{15}$; Rhodanatopentamminchrom-hexarhodanatochromiat. (A. Werner l. c.)

5. $[Cr\,en_3][Cr(SCN)_6] = Cr_2en_3(SCN)_6$; Triäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor gelbes Triäthylendiaminchromsalz. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1906), 78).

$\begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} SCN \\ SCN \end{bmatrix}_3 [Cr(SCN)_6] = Cr_4en_6(SCN)_{12}$; Cis-dirhodanatodiäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor violettes Cisdichlorosalz. P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1906), 79).

$\begin{bmatrix} en \\ NCS \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} SCN \\ en \end{bmatrix}_3 [Cr(SCN)_6] = Cr_4en_6(SCN)_{12}$; Trans-dirhodanatodiäthylendiaminchrom-hexarhodanatochromiat. Fleischfarbenes Pulver; gibt beim Abbau mit Chlor graugrünes Transdichlorosalz. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1906), 80).

b) Cr, Co-Salze.

6. $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$; Hexamminchrom-trioxalatokobaltiat. Reingrüne, blättrige Krystalle. (P. Pfeiffer u. S. Basci, *Ann.* **346** (1907), 49).

$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$; Hexamminkobalt-trioxalatochro-

miat. Kleine, braune Blättchen. (P. Pfeiffer u. S. Basci, *Ann.* **346** (1907), 51).

7. $[Cren_3][Co(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminchrom-trioxalatokobaltiat. Grasgrüne, glänzende Krystalle. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **346** (1907), 53).

$[Co\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Triäthylendiaminkobalt-trioxalatochromiat. Glänzender, brauner, krystall. Niederschlag. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **346** (1907), 54).

$[Coen_2C_2O_4][Cren(C_2O_4)_2]$; Oxalatodiäthylendiaminkobaltdioxalatoäthylendiaminchromiat. Kleinkrystallinischer roter Körper. (P. Pfeiffer und A. Trieschmann, *Ann.* **346** (1907), 56).

8. $[Crpn_3][Co(C_2O_4)_3]$; Tripropylendiaminchrom-trioxalatokobaltiat. Grasgrüner, krystallinischer Niederschlag. (P. Pfeiffer und Th. Gassmann, *Ann.* **346** (1907), 70).

$[Copn_3][Cr(C_2O_4)_3]$; Tripropylendiaminkobalt-trioxalatochromiat. Cacaofarbener, feinkrystall. Niederschlag. (P. Pfeiffer, und Th. Gassmann, *Ann.* **346** (1907), 68).

9. $[Cren_2pn][Co(C_2O_4)_3]$; Diäthylendiaminpropylendiaminchrom-trioxalatokobaltiat. Glänzende, flache, grüne Nadeln. (P. Pfeiffer und H. Pietsch, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.“)

$[Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3]$; Diäthylendiaminpropylendiaminkobalt-trioxalatochromiat. Silbergraue, glänzende Krystalle. (P. Pfeiffer und H. Pietsch, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.“)

10. $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$; Hexamminchrom-hexacyanokobaltiat. Gelbe Nadeln. (S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **30** (1884), 31; P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1907), 72.)

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; Hexamminkobalt-hexacyanochromiat. Lachsfarbene Nädelchen oder goldgelbe Krystallnadeln. (Braun, *Ann.* **125** (1863) 183; P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1907) 73).

11. $[Cren_3][Co(CN)_6]$; Triäthylendiaminchrom-hexacyanokobaltiat. Bräunlichgelbe glänzende Blättchen. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1907), 74).

$[Co\,en_3][Cr(CN)_6]$; Triäthylendiaminkobalt-hexacyanochromiat. Dunkelgelbe, glänzende Nadeln. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1907), 75.

12. $[Cr\,pn_3][Co(CN)_6]$; Tripropylendiaminchrom-hexa-

cyanokobaltiat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ber.* **36** (1903), 1068; *Ann.* **346** (1907), 76).

$[Co\,pn_3][Cr(CN)_6]$; Tripropylendiaminkobalt-hexacyanochromiat. Kleine, goldgelbe Blättchen. (P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ann.* **346** (1907), 77).

13.[1] $[Cren_2pn][Co(CN)_6]$; Diäthylendiaminpropylendiaminchrom-hexacyanokobaltiat. Kleine, glänzende, gelbe Krystalle. (P. Pfeiffer und H. Pietsch, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

$[Co\,en_2\,pn][Cr(CN)_6]$; Diäthylendiaminpropylendiaminkobalt-hexacyanochromiat. Glänzende, gelbe, prismatische Nadeln. P. Pfeiffer und H. Pietsch, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms VII.")

14. $[Cr(NH_3)_5(OH_2)][Co(CN)_6]$; Aquopentamminchrom-hexacyanokobaltiat. Chamoisfarbener Niederschlag. (Christensen, *J. prakt. Chem.* [2] **23** (1881), 51; S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **29** (1884), 414; [2] **31** (1885), 89).

$[Co(NH_3)_5(OH_2)][Cr(CN)_6]$[2]; Aquopentamminkobalt-hexacyanochromiat. Rote, krystallin. Fällung. (Christensen, *J. prakt. Chem.* [2] **23** (1881), 52; Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **29** (1884), 414.)

II. Hydratisomerie und Hydratpolymerie.

15. $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$; Hexaquochromchlorid. Körnige blaugraue Krystalle. (A. Werner und A. Gubser, *Ber.* **34** (1901), 1591.)

$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2,H_2O$; Chloropentaquochromchlorid-monohydrat, Hellgrünes, sehr hygroskop. kryst. Pulver. (N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.* **59** (1907), 581.)

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl.2\,H_2O$; Dichlorotetraquochromchlorid-dihydrat. Körnige, grüne Krystalle. (A. Werner und A. Gubser: *Ber.* **34** (1901), 1594.)

16. $[Cr(OH_2)_6]Br_3$; Hexaquochrombromid. Graublaues, kryst. Pulver. (A. Werner und A. Gubser, *Ann.* **322** (1902), 343.)

$[Cr(OH_2)_4Br_2]Br.2H_2O$; Dibromotetraquochrombromid-dihydrat. Gelbgrüne Krystalle. (A. Werner u. A. Gubser, *Ann.* **322**, (1902), 340).

---

[1] Bei diesen beiden isomeren Verbindungen stimmen die Analysen der getrockneten Salze am besten auf ein Monohydrat.

[2] Christensen nimmt bei dieser Verbindung einen Wassergehalt von insgesamt $1^1/_2\,H_2O$ an: siehe dazu aber die Angabe von Jörgensen über ähnliche Salze in *Journ. prakt. Chem.* [2] **31** (1885), 89.

17. $[Cr(OH_2)_6]Cl(SO_4).2H_2O$; Hexaquochromchloridsulfat-dihydrat. Violette Tafeln oder flache Nadeln. R. F. Weinland und R. Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; **49** (1906), 160.)

$[Cr(OH_2)_5Cl]SO_4.3H_2O$; Chloropentaquochromsulfat-trihydrat. Grüne Platten. (R. F. Weinland u. R. Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 251; R. F. Weinland und Th. Schumann, *Ber.* **40** (1907), 3091; siehe auch Recoura, *Bull. Soc. Chim.* **27** (1902), 1156.

18. $[Cr(OH_2)_6]Cl(SO_4)$; Hexaquochromchloridsulfat. Violettes Pulver. (R. F. Weinland u. R. Krebs, *Z. anorg. Chem.* **48** 1906), 251.)

$[Cr(OH_2)_4Cl_2](SO_4)_2[Cr(OH_2)_6].2H_2O$; Hexaquochrom-dichlorotetraquochromsulfat-dihydrat. Körnige, grüne Krystalle. (A. Werner und R. Huber, *Ber.* **39** (1906), 336.)

19. $[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3.2H_2O$; Tetraquodipyridinchrombromid-dihydrat. Rote Blättchen oder flache Nadeln. (P. Pfeiffer. *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 426.)

$[CrPy_2OH_2)_2Br_2]Br.4H_2O$; Dibromodiaquodipyridinchrombromid-tetrahydrat. Glänzende, grüne Tafeln. (P. Pfeiffer (u. M. Tapuach, *Ber.* **39** (1906), 1886.)

20. $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$; Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid. Glänzende, grasgrüne Blättchen. (P. Pfeiffer u. M. Tapuach, *Ber.* **39** (1906), 1893.)

$[CrPy_2(OH_2)Cl_3].H_2O$; Trichloroaquodipyridinchrom-monohydrat. Gelbgrünes, krystallinisches Pulver. (P. Pfeiffer und M. Tapuach, *Ber.* **39** (1906), 1891).

21. $\begin{bmatrix} en \\ H_2O \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} OH_2 \\ en \end{matrix}\Big] Br_3$; Trans-diaquodiäthylendiaminchrombromid. Braunoranges Pulver. (P. Pfeiffer u. R. Prade, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

$\begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} Br \\ OH_2 \end{matrix}\Big] Br_2, H_2O = \begin{bmatrix} en \\ en \end{bmatrix} Cr \begin{matrix} Br \\ O_2H_4 \end{matrix}\Big] Br_2$; Cis-bromobisaquodiäthylendiaminchrombromid. Violettrote Blättchen oder mehr kompakte Krystalle. (P. Pfeiffer, *Ber.* **40** (1907), 3832.)

III. Ionisationsmetamerie.

22. $[Cr(OH_2)_5Cl]SO_4$; Chloropentaquochromsulfat. Grünes Pulver. (R. F. Weinland und Th. Schumann, *Ber.* **40** (1907), 3095.)

$[Cr(OH_2)_5(SO_4)]Cl$; Sulfatopentaquochromchlorid. Schmutziggrünes, feinkrystallinisches Pulver. (R. F. Weinland u. Th. Schumann, *Chemiker Zeitung* 1908, 259.)

IV. Stereoisomerie.

23. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]X$; Cis-dichlorodiäthylendiaminchromsalze. Violette Verbindungen. (P. Pfeiffer und G. Lando, *Ber.* **37** (1904), 4275.)

$\left[\begin{matrix}en\\Cl\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]X$; Trans-dichlorodiäthylendiaminchromsalze. Graugrüne Salze. (P. Pfeiffer und P. Koch, *Ber.* **37** (1904), 4282.)

24. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]X$; Cis-dibromodiäthylendiaminchromsalze. Violette Salze. (P. Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 283.)

$\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]X$; Trans-dibromodiäthylendiaminchromsalze. Grüne Salze. (P. Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 286.)

25. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}SCN\\SCN\end{matrix}\right]X$; Cis-dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze. Rotstichig orange Salze. (P. Pfeiffer u. P. Koch, *Ber.* **37** (1904), 4268.)

$\left[\begin{matrix}en\\NCS\end{matrix}Cr\begin{matrix}SCN\\en\end{matrix}\right]X$; Trans-dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze. Gelbstichig orange Salze. (P. Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 107).

26. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]X_3$; Cis-dibisaquo-diäthylendiaminchromsalze. Rotorange Salze. (P. Pfeiffer, *Ber.* **40** (1907), 3828; P. Pfeiffer und R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

$\left[\begin{matrix}en\\H_4O_2\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\en\end{matrix}\right]X_3$; Trans-dibisaquo-diäthylendiaminchromsalze. Braunorange Salze. (P. Pfeiffer und R. Prade, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

27. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]X_2$; Cis-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze. Bordeauxrote Salze. (P. Pfeiffer und R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

$\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\en\end{matrix}\right]X_2$; Trans-hydroxoaquodiäthylendiaminchromsalze. Fleischfarbene Salze. (P. Pfeiffer und R. Prade, *Z. anorg. Chem.* **58** (1908): „Zur Stereochemie des Chroms V.“)

V. Isomerie bei mehrkernigen Chromiaken.[1]

28. $[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$; Rhodosalze. — Rote Salze. (S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882), 321, 398; [2] **45** (1892), 274.)

$[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]X_5$; Erythrosalze. — Carminrote Salze. (S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882), 321, 398; [2] **45** (1892) 274.)

29. $[Cr(OH)(NH_3)_{10}]X_4(OH)$ (?); Basische Rhodosalze. Blaue Salze. (S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882) 321, 398.)

$[Cr_2OH(NH_3)_{10}]X_4(OH)$ (?); Basische Erythrosalze. Carmoisinrote Salze. (S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **25** (1882) 321, 398.)

[1] Einen Versuch zur Aufklärung der Isomerieerscheinungen bei Rhodo- und Erythrosalzen siehe Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 188 (1905).

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.

Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit Kurt Stäuber und Hugo Graf.)

Von

Otto Ruff.

Verbindungen der Fluoride elektronegativerer Elemente untereinander sind noch nicht bekannt; es dürften die beiden von uns nachstehend beschriebenen Verbindungen des Nitrosylfluorids, das Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorid, AsF_5—NOF und Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid, SbF_5.NOF, daher von einigem Interesse sein; dies vielleicht um so mehr, als deren weitere Untersuchung uns auch neue Bildungsweisen für das Arsenpentafluorid und Nitrosylfluorid finden liefs.

Die Bildung des

Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids,

AsF_5—NOF [1] beobachteten wir schon gelegentlich unserer Versuche zur Darstellung des Nitrosylfluorids aus Nitrosylchlorid und Fluorsilber.[2]

In der Hoffnung, die bei Zimmertemperatur sehr träge Reaktion der beiden Substanzen miteinander durch Zusatz von Arsentrifluorid, von dem wir eine, wenn auch geringfügige, lösende Wirkung auf das Fluorsilber und damit eine bessere Ausnutzung des letzteren erwarteten, beschleunigen zu können, gaben wir in einer in ihrem unteren Teil paraffinierten Schiefsröhre abgewogene Mengen von Silberfluorid, Nitrosylchlorid und Arsentrifluorid zusammen und überliefsen sie nach dem Zuschmelzen der Röhre während zwei bis drei Tagen sich selbst. Nach dem Öffnen fanden sich in den entstandenen

[1] Weiteres hierüber siehe in der Inauguraldissertation: Kurt Stäuber, Berlin 1908.

[2] *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 190.

Gasen nur Stickoxyde und Siliciumtetrafluorid, daneben aber aufser dem festen Rückstand, der aus Chlorsilber und Fluorsilber bestand, eine dunkelrote Flüssigkeit, die wir von den Silbersalzen abgossen und aus einer kleinen fingerförmigen Bleiretorte mit gut eingedichtetem Bleihelm von den darin gelösten Stoffen abfraktionierten. Die einzelnen Fraktionen bestanden aus Gemischen von Arsentrifluorid, Nitrosylchlorid und gelösten Stickoxyden, deren Gehalt an Arsentrifluorid mit dem Siedepunkte ständig stieg; der in der Retorte bleibende weifse, krystallinische Rückstand liefs Fluor, fünfwertiges Arsen und Stickstoff in Form von Stickoxyden als Bestandteile erkennen. Zu dem gleichen Resultate kamen wir, als wir den Versuch statt im zugeschmolzenen Glasrohre in einer durch einen Platinstöpsel verschlossenen Platinflasche, die über frisch geschmolzenem Chlorcalcium bei —5 bis —10° einige Tage aufbewahrt wurde, ansetzten.

Da weder reines Nitrosylchlorid, noch dessen mögliche Verunreinigungen, wie Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, mit Arsentrifluorid eine Reaktion erkennen liefsen, konnte nur das Nitrosylfluorid mit dem Arsentrifluorid in Reaktion getreten sein, und zwar unter gleichzeitiger Höherfluorierung des Arsentrifluorids und Bildung eines im Überschufs des Arsentrifluorids löslichen Körpers.

Auf Grund dieser Beobachtungen gelang uns die Reindarstellung des neuen Stoffes, des Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids nach folgendem Verfahren:

Darstellung: Ein Glaskolben, der Nitrosylchlorid enthielt, wurde vermittels eines gläsernen, rechtwinkligen, mit Hahn versehenen Rohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Platinrohr verbunden; er befand sich in einem Weinholdschen Gefäfs, umspült von einem Alkoholbad von —5°. Das Platinrohr war mit sorgfältig getrocknetem Fluorsilber beschickt und wurde in einem 45 cm langen Asbestkasten auf 250—280° erhitzt; an das andere Ende des Platinrohres schlofs sich, durch ein innen und aufsen paraffiniertes, nach unten sich erweiterndes Glasrohr verbunden, ein zur Aufnahme des Arsentrifluorids bestimmter Fingertiegel aus Platin an, der mit einem doppelt durchbohrten, sorgfältig paraffinierten Korkstopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung dieses Verschlusses führte das schon erwähnte Glasrohr, welches tief in den Tiegel hineinragte und zum Einleiten der aus dem Platinrohr austretenden Gase in das Arsentrifluorid diente. In der anderen Bohrung des Fingertiegels befand sich ein paraffi-

niertes Abzugsrohr, an welches sich ein kleines, mit pulverisiertem Silicium gefülltes Glasrohr zum Erkennen entweichenden Nitrosylfluorids und ein Chlorcalciumrohr zum Schutze gegen die Luftfeuchtigkeit anschlofs.

Bei langsamer Steigerung der Temperatur von -5 bis $+5^0$ destillierte das Nitrosylchlorid aus dem Vorratsgefäfs mit genügend geringer Geschwindigkeit durch das Platinrohr über das Fluorsilber weg, um dabei zum gröfsten Teile in Nitrosylfluorid überzugehen, welches dann zusammen mit dem unveränderten Nitrosylchlorid von dem vorgelegten, eisgekühlten Arsentrifluorid vollständig absorbiert wurde. Die bei Beginn des Versuches im Chlorcalciumrohr auftretenden rotbraunen Dämpfe verschwanden sehr bald und machten einem leicht gelb gefärbten Gase Platz, das beim Austritt in die Luft sich braun färbte und infolge eines geringen Arsentrifluorid- und Nitrosylchloridgehaltes stechend roch. Die Reaktion fand also unter Entwickelung von Stickoxyd statt. Sobald das angewandte Arsentrifluorid mit Nitrosylfluorid sich vollkommen umgesetzt hatte (was bei frisch beschicktem Platinrohr und 4 g Arsentrifluorid ca. $2^1/_2$ Stunden dauerte), gab sich das nunmehr aus dem Tiegel entweichende Nitrosylfluorid durch seine energische Reaktion mit dem vorgelegten Silicium (starkes Erwärmen, Aufflammen) zu erkennen. Der Versuch wurde nun abgebrochen und die feste, von noch anhaftendem Nitrosylchlorid braun bis gelb gefärbte Masse, die sich dann im Tiegel fand, nach dem Zerdrücken mit einem blanken Kupferdraht in ein Vakuum über frisch geschmolzenes Ätznatron gebracht, worauf das noch anhaftende Nitrosylchlorid rasch verdampfte.

Eigenschaften: Das so dargestellte Nitrosylfluorid-Arsenpentafluorid ist eine weifse, feinpulverige, krystallinische Masse, die sich an feuchter Luft schnell zersetzt, wobei sie, zerfliefsend, stark nach Stickoxyden riecht; in trockener Luft oder im trockenen Stickstoffstrom kann es bis zur Sublimation erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; im Vakuum ist es bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig und sublimiert lebhaft erst etwas unterhalb 300^0.

Was den chemischen Charakter des neuen Stoffes anlangt, so gibt er mit Wasser oder Natronlauge unter vorübergehender Blaufärbung und stürmischer Entwickelung von Stickoxyd eine klare Lösung; auch rauchende Salzsäure löst ihn unter stürmischer Gasentwickelung, konzentrierte Salpetersäure und heifse konzentrierte Schwefelsäure dagegen ohne Gasentwickelung.

Gegen Siliciumtetrachlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid ist er in der Kälte wie in der Wärme vollkommen indifferent. Schwefelchlorür wirkt kalt auf ihn nicht ein; beim Kochen damit färbt er sich dunkelbraun, ohne dafs sonst eine Reaktion zu beobachten ist; das dunkelbraune Produkt reagiert mit Wasser unter Entwickelung von Stickoxyden.

Siedendes Nitrosylchlorid löst den Körper leicht auf und scheidet ihn beim Verdampfen unverändert wieder aus. Noch leichter löst er sich in Arsentrifluorid, das schon in der Kälte bedeutende Mengen aufnimmt, dieselben beim Abdampfen aber ebenfalls wieder unverändert zurückläfst.

Tetrachlorkohlenstoff und trockener Schwefelkohlenstoff sind kalt und heifs ohne Einwirkung. Beim Behandeln mit trockenem Benzol färbt sich der Stoff anfangs gelb, um schnell nachzudunkeln. Trockener Äther und trockener Alkohol zersetzen ihn unter Gasentwickelung, wobei sich unter dem Äther ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Öl bildet. Beim Erhitzen mit Silicium, Kupfer, Blei auf einem Platinblech im einseitig geschlossenen Rohr konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dagegen verflüchtigte sich Antimon schon bei schwachem Erwärmen damit; Natrium reagierte erst in der Wärme.

Um das Verhalten des Stoffes gegen Schwefel und Jod zu prüfen, wurde jedes der beiden Elemente im Platinschiffchen mit ihm gemischt und in einem evakuierten, gläsernen Knierohr, dessen einer Schenkel in flüssige Luft tauchte, bis zur vollständigen Sublimation erhitzt. Der gekühlte Schenkel wurde dann abgeschmolzen und unter Natronlauge geöffnet. Eine Reaktion, z. B. die Bildung eines Schwefelfluorids oder von Jodpentafluorid, liefs sich aber nicht nachweisen.

Bildung von Arsenpentafluorid: Besonders interessant ist das Verhalten des neuen Stoffes gegen Antimonpentafluorid. Dasselbe zeigt kalt keine Einwirkung, entwickelt bei schwachem Erwärmen jedoch ein unter -55^0 flüssiges Gas, das allein fünfwertiges Arsen und Fluor enthält, also Arsenpentafluorid ist. Gleichzeitig entsteht eine neue feste Verbindung von Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid, die unten näher beschrieben werden wird. Es ist dies eine neue interessante Bildungsweise des nicht eben leicht zugänglichen Arsenpentafluorids.

Analyse: Die quantitative Bestimmung des Stickoxyds geschah wie folgt:

In einem evakuierten Wohlschen Gaskolben[1] wurde eine abgewogene Substanzmenge mit ausgekochter, reinster Natronlauge zersetzt. Das entstandene Stickoxyd wurde nach den Angaben von Wohl[1] bestimmt und die klare Lösung, welche Fluor, Arsen, salpetrige Säure und Salpetersäure enthielt, quantitativ herausgespült, ohne dafs Luft mit dem Stickoxyd im Kolben in Berührung treten und es so in lösliches Stickstofftrioxyd verwandeln konnte. In der Lösung wurde die salpetrige Säure mit $^1/_{10}$-n. Permanganat titrimetrisch bestimmt. Der Gesamtgehalt an Stickoxyd ergab sich dann aus dem Stickoxyd, gemessen als salpetrige Säure, plus dem Stickoxyd, gemessen als Gas, plus dem Stickoxyd, das in der Lösung als Salpetersäure vorhanden war und sich nach der Gleichung $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,\dot{N}O + H_2O$ aus der Menge des gasförmig aufgetretenen Stickoxyds errechnen liefs.

Dafs wirklich aller Stickstoff nur in dreiwertiger Form vorlag und der Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd unserer Annahme entsprechend erfolgte, bestätigte noch eine Kontrollbestimmung des Stickoxydgehaltes der Lösung nach der Schlösingschen Methode durch Auskochen mit einer salzsauren Ferrochloridlösung. Der für diese Bestimmung nötige luftfreie Raum wurde nicht durch vorheriges Auskochen, sondern durch Evakuieren der Gefäfse an der Quecksilberluftpumpe hergestellt.

Auffallend war das Verhalten des Arsens und des Fluors. Während es bei der Analyse des reinen Arsenpentafluorids keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hatte, Arsen und Fluor nach bekannten Methoden zu bestimmen, wollte dies bei der neuen Substanz durchaus nicht gelingen. So lange Stickoxyde in der Lösung waren, liefsen sich weder das Arsen noch das Fluor quantitativ ermitteln. Die bekannten Methoden zur Bestimmung des Arsens: Fällung als Arsenpentasulfid, Destillation nach Piloty und Stock,[2] Destillation nach Rohmer[3] versagten. Ebensowenig gelang es, das Arsen durch gleichzeitige Wirkung von Jodwasserstoff und schweflige Säure, naszierenden Wasserstoff, Hydrazinsulfat oder Hydroxylamin vollständig zu reduzieren. Wir fanden bei Verwendung dieser Reduktionsmittel stets nur etwa den dritten Teil des in Wirklichkeit vorhandenen Arsens und sahen uns deshalb gezwungen, zu einem

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3493.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1649.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 33.

besonders energischen Reduktionsmittel zu greifen, als welches sich metallisches Natrium erwies.

Der Verlauf der Analyse gestaltete sich dann folgendermafsen: Ein abgemessener Teil der wie oben angegeben bereiteten Lösung wurde in einer Platinschale eingedampft; der trockene Rückstand wurde quantitativ aus der Schale entfernt und in einem 15 cm langen, schwer schmelzbaren Reagensglase mit kleinen Stücken Natrium gemengt. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde das Natrium zum Schmelzen gebracht, worauf eine Reaktion eintrat, die sich unter Erglühen durch die ganze Masse zog. Das noch heifse Rohr wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser zersprengt. Es entstand so eine alkalische Lösung, die nach kurzem Stehen in der Wärme zur Lösung des ausgeschiedenen Arsens mit Chlor behandelt wurde. Sobald alles Arsen gelöst war, was sehr schnell ging, wurde die Lösung salzsauer gemacht und am Rückflufskühler unter Durchleiten von Kohlensäure zur Entfernung des Chlors gekocht. Die dann von den Glassplittern abfiltrierte Lösung wurde zur Fällung des Arsens als Arsenpentasulfid in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Sulfidfiltrat wurde der Schwefelwasserstoff am Rückflufskühler unter Durchleiten von Kohlensäure ausgekocht, worauf die durch Einwirkung von Flufssäure auf das Glas entstandene Kieselflufssäure nach bekannter Vorschrift zersetzt und die dabei gefällte Kieselsäure abfiltriert wurde. In diesem Filtrate konnte dann das Fluor nach den Angaben von Treadwell und Koch als Calciumfluorid bestimmt werden.

Die Zahlen, welche durch die Analyse ermittelt wurden, stimmen hinreichend gut auf das Verhältnis NO : 6 F : As oder $NOF = AsF_5$. Bei der Bewertung der Analysenzahlen ist in Betracht zu ziehen, dafs es sich um einen an der Luft leicht zersetzlichen Stoff handelt, dessen einzelne Bestandteile viele, sonst nach Möglichkeit gemiedene Manipulationen zu ihrer Bestimmung erforderten.

Substanz = 0.5715 g

Gas im Kolben	=	0.02292 g NO
Berechnet HNO_3	=	0.01146 g NO
29.3 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	=	0.04397 g NO
Summe	=	0.07835 g NO

d. h. gefunden 13.7 % NO

Substanz = 0.5715 g

Gas im Kolben	= 0.02292 g NO
Nach SCHLÖSING bestimmt HNO_2 und HNO_3	= 0.05507 g NO
Summe	= 0.07799 g NO

d. h. gefunden 13.65 % NO

Substanz = 0.7377 g

Gas im Kolben	= 0.02375 g NO
Berechnet HNO_3	= 0.01188 g NO
42.25 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ . . .	= 0.06346 g NO
Summe	= 0.09909 g NO

d. h. gefunden 13.43 % NO

Substanz = 0.5811 g

Gas im Kolben	= 0.02057 g NO
Berechnet HNO_3	= 0.01029 g NO
30.51 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ . . .	= 0.04582 g NO
Summe	= 0.07668 g NO

d. h. gefunden 13.1 % NO
Berechnet = 13.7 % NO

Subst. 0.2307 g	Substanz 0.2307 g	Subst. 0.1475 g
$As_2S_5 = 0.1578$ g	$As_2S_3 = 0.1016$ g; $As_2S_5 = 0.0319$ g	$As_2S_5 = 0.1019$ g
Gef. 33.07 %	Gef. 33.51 %	Gef. 33.4 %

Berechnet = 34.19 % As

Substanz 0.2307 g	Substanz 0.1475 g
$CaF_2 = 0.2389$ g	$CaF_2 = 0.1541$ g
Gef. 50.44 %	Gef. 50.9 %

Berechnet = 52.11 % F

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid $SbF_5.NOF$ entsteht, wie schon bemerkt, bei der Umsetzung der vorher beschriebenen Verbindung mit Antimonpentafluorid; dessen Reindarstellung machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang schliefslich nach den beiden folgenden Verfahren, deren zweites nicht einmal den Besitz von reinem Antimonpentafluorid und kostspieligen Platinapparaten voraussetzt.

Erstes Verfahren: In der schon oben beschriebenen Apparatur wird in ca. 7 Stunden aus 17 g Nitrosylchlorid und 30 g Fluor-

silber Nitrosylfluorid erzeugt und dieses über 4.5 g reinem Antimonpentafluorid in dem Platinfingertiegel kondensiert, der vermittels zweier Kupferrohre und eines Bleistopfens an die übrige Apparatur angeschlossen ist und sich in einer Kohlensäurekältemischung befindet. Ohne die Apparatur zu öffnen, entfernt man dann die Kältemischung und beobachtet nun bald eine stürmische Reaktion, bei der ein Teil des unveränderten Nitrosylchlorids verdampft. Um letzteres völlig zu verjagen, erwärmt man schliefslich noch auf 100° unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Kohlensäure, bis letztere nicht mehr stechend riecht.

Im Tiegel hinterbleibt dann das reinweifse, kleinkrystallinische, lockere Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid in einer Ausbeute von ca. 5.2 g.

Zweites Verfahren: An Stelle des reinen kostbaren Antimonpentafluorids kann man auch Verbindungen dieses Stoffes mit Antimonpentachlorid verwenden, welche sich aus Antimontrifluorid und flüssigem Chlor in Glasapparaten leicht bereiten lassen. Sie haben vor dem reinen Antimonpentafluorid noch den Vorzug, bei Zimmertemperatur fest und leicht dosierbar zu sein. Man erhält eine solche Verbindung etwa der Zusammensetzung $(SbF_5)_2 SbCl_5$ am einfachsten wie folgt:[1]

Über 50 g frisch destilliertem Antimontrifluorid verdichtet man in einer durch feste Kohlensäure gekühlten Filtrierschiefsröhre etwa 30 ccm Chlor, d. h. die etwa dreifache Menge der Theorie, bringt in deren Mitte trockenen Asbest und schmilzt dann zu. Das Rohr wird nun in ein verschraubbares Eisenrohr verpackt, bei 40—60° in einem Schüttelschiefsofen etwa 24 Stunden lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit verwandelt hat, welche, in dem überschüssigen Chlor nur wenig löslich, ihres hohen spezifischen Gewichtes wegen unter diesem eine besondere Schicht bildet. Diese bringt man durch Abkühlen des Rohres auf 10—15° zum Erstarren und filtriert dann die Mutterlauge von den Krystallen durch den Asbest hindurch ab,[2] indem man die Röhre wendet. Zur Reinigung destilliert man 2—3 mal etwas flüssiges Chlor aus der Mutterlauge durch Einstellen des unteren Rohrteiles

[1] Wir werden auf die Natur dieser Verbindungen erst später zurückkommen, da unsere diesbezügliche Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

[2] Sollte sich der Asbest hierbei verstopfen, so erwärmt man die Röhre an der den Asbest enthaltenden Verdickung durch Umlegen von heifsen Filtrierpapierstreifen.

in ca. 30° heifses Wasser in den die Krystalle enthaltenden, am besten durch eine Kältemischung zu kühlenden, oberen Teil der Röhre und läfst danach die Waschflüssigkeit durch Kühlen des unteren und Erwärmen des oberen Teiles (höchstens Zimmertemperatur) wieder zurücklaufen. Schliefslich wird der untere Teil des Rohres in fester Kohlensäure, noch besser in flüssiger Luft, abgekühlt und durch Absprengen unter dem Asbestfilter entfernt; das Chlorofluorid in dem oberen Teil kommt an die Luftpumpe und wird durch Evakuieren des Rohres von jeder Spur noch anhaftenden Chlors befreit.

So erhält man ca. 50 g völlig weifses und trockenes Chlorofluorid mit etwa 20—27% Chlorgehalt, entsprechend 75 bis 60 Molprozenten Antimonpentafluorid; in der Mutterlauge verbleiben ca. 20 g eines bei Zimmertemperatur nur teilweise erstarrenden Produktes mit etwa 37% Chlor oder etwa 20 Molprozenten Antimonpentafluorid. Der Antimonpentafluoridgehalt des festen Chlorofluorids ist um so höher, je mehr flüssiges Chlor bei der Darstellung zur Verwendung kam und je öfter ausgewaschen wurde.[1] Das neue Chlorofluorid schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei 50—60° und ist äufserst hygroskopisch, wird daher am besten bis zum Gebrauch in zugeschmolzenen trockenen Präparatengläsern aufbewahrt.

Um von dieser Verbindung ausgehend die Nitrosylfluoridverbindung zu erhalten, bringt man etwa 10 g des Chlorofluorids in ein Filtrierschiefsrohr, das in einer Kältemischung aus Kohlensäure-Alkohol gekühlt wird und giefst dazu ca. 15 g reines, vor allem völlig salpetersäurefreies, ebenfalls gekühltes Nitrosylchlorid. Es tritt dann beim Auftauen eine lebhafte Reaktion ein, bei der leicht ein Teil des Nitrosylchlorids verdampft. Nach Einbringen des zuvor ausgeglühten Asbestes in die Rohrmitte wird das Rohr zugeschmolzen, auf Zimmertemperatur gebracht, während 1—2 Stunden öfters umgeschüttelt und dann umgedreht, so dafs das gebildete, im überschüssigen Nitrosylchlorid und Antimonpentachlorid nur sehr wenig lösliche Doppelfluorid auf dem Asbestfilter bleibt.

Durch abwechselndes Erwärmen des unteren Teiles des Schiefsrohres auf ca. 35° und Abkühlen des oberen auf ca. — 15° resp. umgekehrt, wird das Fluorid mit dem überschüssigen Nitrosylchlorid etwa 10mal ausgewaschen und ist dann rein.

[1] Wir verzichten mit Rücksicht auf den beschränkten Raum hier auf die Wiedergabe der vielen an diesen Substanzen ausgeführten Analysen.

Das Antimonpentachlorid bleibt in der Mutterlauge und ist darin mit dem Nitrosylchlorid gleichfalls zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Wenn es sich um die Gewinnung eines weniger reinen Produktes handelt, so läfst sich die Verwendung eines Filtrierschiefsrohres umgehen, indem man die Reaktionsprodukte aus Nitrosylchlorid und Antimonchlorofluorid, ohne sie aus dem Schiefsrohr herauszunehmen durch Sublimation voneinander trennt.

Zu dem Zweck wird das Reaktionsgemisch, natürlich unter Ausschlufs jeglicher Luftfeuchtigkeit, zunächst auf ca. 100° erhitzt, um das überschüssige Nitrosylchlorid zu entfernen; dann wird, während gleichzeitig auf 1—3 mm evakuiert wird, die Temperatur allmählich auf 180—200° gesteigert und ca. 6 Stunden aufrecht erhalten. Hierbei sublimieren aus 15 g Chlorofluorid ca. 8 g gelber Antimonpentachloridverbindungen[1] ab, während im Rückstand etwa 7.5 g rein weifse Nitrosylfluoridverbindung hinterbleiben; sie besteht daraus zu etwa 90% und enthält daneben noch 1—1½% Cl und etwas Sauerstoff, entsprechend etwa 10% Antimonpentoxyd + Antimonpentachlorid bzw. Oxychlorid. Erhitzt man stärker, so läfst sich zwar alles Chlor aus dem Rückstand entfernen, es findet aber gleichzeitig eine nicht unbeträchtliche, niemals völlig zu vermeidende Umsetzung des Reaktionsgemisches mit dem Glas statt, die sich im erhöhten Sauerstoffgehalt des Endproduktes bemerkbar macht.

Eigenschaften: Die Verbindung besteht aus einer lockeren Masse weifser feiner Nädelchen, die erst unterhalb Rotglut schmelzen und sublimieren, jedoch ohne sich zu zersetzen, und beim Abkühlen wieder zu einer farblosen, durchscheinenden, krystallinen Masse erstarren.

(Der Versuch wurde in einem einseitig geschlossenen, evakuierten und in einer Porzellanröhre allmählich auf Rotglut erhitzten Platinrohr ausgeführt; es entwichen trotz 1½ stündiger Dauer des Versuchs nur sehr geringe Mengen Nitrosylfluorid und Stickoxyde, auch war die Menge des dabei auftretenden Sublimats im Vergleich zur angewandten Substanzmenge sehr gering, der Rückstand wurde

[1] Unseren Analysen zufolge handelt es sich hier um die gelbgefärbten Verbindungen $(SbCl_5)_2.5\,NOCl$ und $(SbCl_5)_2NO$, deren zweite aus der ersten bei der Sublimation im Vakuum, offenbar unter Verlust von Chlor, hervorgeht; denn schon nach 4—5maliger Sublimation liefs sich in den Sublimaten ein Gehalt an der ersten Verbindung durch unsere analytischen Daten mit Sicherheit nicht mehr nachweisen.

analysiert und ergab wieder die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz.)

Das Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid ist wie die entsprechende Verbindung des Arsenpentafluorids aufserordentlich hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Bildung von salpetriger Säure bzw. Salpetersäure und Stickoxyd mit blauer, resp. grüner Farbe auf, die auf Zusatz von mehr Wasser oder beim Stehen wieder verschwindet.

In Nitrosylchlorid ist die Doppelverbindung nur wenig löslich, desgleichen auch in Siliciumtetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid; dagegen reagiert sie mit Arsentrifluorid schon bei geringem Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Arsenpentafluorid, welch letzteres aber im überschüssigen Arsentrifluorid gelöst bleibt. Es ist nicht unmöglich, dafs sich auf diese Reaktion ein neues Verfahren zur Darstellung von Arsenpentafluorid gründen läfst.

In flüssigem Ammoniak löst sich die Substanz unter lebhafter Reaktion und Ausscheidung von Ammoniumchlorid.

Mit Alkohol tritt unter lebhafter Reaktion und Bildung u. a. von Salpetrigsäureester Lösung ein, mit Äther bildet sich u. a. eine leicht flüchtige Verbindung. Benzol reagiert erst beim Erwärmen, sich und die Substanz dabei dunkel färbend.

Bildung von Nitrosylfluorid: Erhitzt man die Nitrosylfluoridverbindung in einem evakuierten, einerseits mit einer in flüssiger Luft gekühlten Glasvorlage verbundenen, andererseits geschlossenen und durch ein Porzellanrohr vor direkter Berührung mit der Flamme geschützten Platinrohr mit $1^1/_2$ Mol. frisch geglühtem und gepulvertem Kaliumfluorid langsam innerhalb 4—5 Stunden auf ca. 320°, so entsteht neben einer Verbindung von Antimonpentafluorid mit Kaliumfluorid fast ausschliefslich Nitrosylfluorid, das sich in der Vorlage als weifses, durch etwas Stickstofftrioxyd teilweise etwas blaugefärbtes Kondensat niederschlägt. Dasselbe wurde fraktioniert und durch seinen Schmelzpunkt (— 134°) und Siedepunkt (— 57°) und eine Analyse charakterisiert. Letztere[1] ergab das Atomverhältnis NO : F = 1 : 1.006.

Analytisches: Zur Bestimmung von Antimon und Fluor wurde die Substanz in einem verschlossenen Mefskolben in Wasser gelöst, ein abgemessener Teil davon in reichlich überschüssige Schwefelammoniumlösung eingegossen und mit dieser bis zum Kochen erhitzt; durch Zusatz von kochender Calciumchlorid- und Ammoniumcarbonat-

[1] Nach *Z. anorg. Chem.* **47**, 198 ausgeführt.

lösung, Stehenlassen für 12 Stunden, wiederholtes Dekantieren des Niederschlages und Weiterverarbeiten des letzteren in üblicher Weise wurde darin zunächst das Fluor als Calciumfluorid bestimmt, dann in dem Filtrat davon das Antimon durch Fällen desselben mit Salzsäure als Pentasulfid und Überführen in Trisulfid. Zur Kontrolle wurde das Antimon in einer zweiten Probe meist auch noch elektrolytisch niedergeschlagen.

Den Stickoxydgehalt ermittelten wir nach der SCHLÖSINGschen Methode mit der Abänderung, dafs die absolut trockene Apparatur nach Einbringen der Substanz erst vollkommen evakuiert wurde, ehe die Ferrochloridsalzsäurelösung zugelassen wurde.

Präparate aus Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid. 0.3125 g Substanz: 0.2696 g CaF_2; 0.2163 g Substanz: 0.1855 g CaF_2; 0.2702 g Substanz: 0.1263 g Sb; 0.4490 g Substanz: 41 ccm NO, 17° C, 760.2 mm B.; 0.9898 g Substanz: 88.2 ccm NO, 17.5° C, 753.2 mm B.

Ber. für $SbF_5.NOF$:		43.14 % F	45.48 % Sb		11.37 % NO
Gef. für $SbF_5.NOF$:	42.03	41.79 % F	46.74 % Sb	10.93	11.07 % NO

Präparate aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid. 0.5586 g Substanz: 0.4826 g CaF_2; 0.1588 g Substanz: 0.0740 g Sb; 0.2960 g Substanz: 0.2574 g CaF_2 und 0.1371 g Sb und 0.0010 g AgCl; 0.9836 g Substanz: 87.9 ccm, 20° C, 763.6 mm B.

Ber. für $SbF_5.NOF$:		43.14 % F	45.48 % Sb		11.37 % NO
Gef. für $SbF_5.NOF$:	42.10	42.37 % F	46.6	46.32 % Sb	10.96 % NO

und aufserdem 0.17 % Cl.

Die Abweichung der gefundenen Werte von den für die reine Substanz theoretisch berechneten ist auf einen geringen, nicht leicht gänzlich zu vermeidenden Gehalt der Substanz an Antimonpentoxyd zurückzuführen.

Zusammenfassung.

In den beiden Verbindungen $AsF_5.NOF$ und $SbF_5.NOF$ sind zum ersten Male Verbindungen von Fluoriden elektronegativerer Elemente untereinander beobachtet worden.

Deren Darstellung setzt weder den Besitz reinen Arsenpentafluorids noch denjenigen reinen Antimonpentafluorids voraus, läfst sich vielmehr einerseits aus Arsentrifluorid und Nitrosylfluorid, andererseits aus Antimonchlorofluorid und Nitrosylchlorid erreichen.

Die neuen Verbindungen zeigen gegenüber ähnlich zusammengesetzten komplexen Chloriden oder Bromiden eine bemerkenswert grofse Beständigkeit beim Erhitzen, und gegenüber den reinen sie bildenden Komponenten eine auffallende Reaktionsträgheit.

Die Umsetzung der Arsenverbindung mit Antimonpentafluorid und diejenige der Antimonverbindung mit Arsentrifluorid führt zur Bildung von Arsenpentafluorid, das im ersten Fall leicht rein gewonnen werden kann.

Beim Erhitzen der Antimonverbindung mit Kaliumfluorid entsteht neben einem Komplexsalz aus Antimonpentafluorid und Kaliumfluorid Nitrosylfluorid.

Zur Analyse der neuen Verbindungen werden besondere Methoden mitgeteilt.

Für die Darstellung des noch unbekannten Antimonchlorofluorids, etwa der Zusammensetzung $(SbF_5)_2\,SbCl_5$, aus Antimontrifluorid und Chlor wird eine Vorschrift gegeben.

Danzig, Anorganisches u. elektrochem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1908.

Über die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Jod.

Von

Fritz Ephraim.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Smith und Carson[1] über amorphen Schwefel wurde beiläufig auch die Frage nach der Existenz von Jod-Schwefel-Verbindungen durch Ermittelung der Erstarrungspunkte von Gemischen beider Elemente in negativem Sinne entschieden. Die Existenz derartiger Verbindungen ist vielfach umstritten. Eine gröfsere Reihe solcher angeblicher chemischer Individuen finden sich in der Literatur beschrieben, denen die Zusammensetzung S_2J_2, S_3J_2, SJ_6 u. a. m. zugeschrieben wird und die teils durch Zusammenschmelzen der Komponenten, teils durch Krystallisierenlassen der Komponenten aus Schwefelkohlenstoff, teils durch andere Reaktionen, wie Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Chlorjod in Jodkaliumlösung oder Umsetzung von Chlorschwefel mit Jodäthyl erhalten worden sind. Bereits Linebarger[2] hatte die Frage nach der Existenz solcher Verbindungen auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen versucht. Er kommt zu dem Schlufs, dafs in der Tat Verbindungen, oder wenigstens eine Verbindung, S_2J_2, existieren. Boulouch[3] war dagegen zu der entgegengesetzten Schlufsfolgerung gelangt, und Smith und Carson bestätigen die Resultate Boulouchs.

Noch vor dem Erscheinen der Smith-Carsonschen Arbeit war die vorliegende Untersuchung abgeschlossen. Durch den ersten Teil derselben werden die Beobachtungen dieser Forscher in allen wesentlichen Punkten bestätigt, so dafs eine kurze Wiedergabe meiner Resultate genügen wird. Die experimentellen Daten, welche nicht unwesentlich ausführlicher sind als diejenigen der genannten Autoren mögen jedoch tabellarisch und in Kurvenform wiedergegeben werden,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **61**, 200.

[2] *Am. Chem. Journ.* **17** (1895), 33.

[3] *Compt. rend.* **136** (1903), 577.

denn die Zahl der Stimmen, welche sich bisher für die Existenz von Jod-Schwefel-Verbindungen erhob, ist eine ziemlich grofse. — In den Abschnitten II. und III. ist dann noch die Frage nach der Existenz derartiger Verbindungen in Lösungen und in Form von Doppelverbindungen in negativem Sinne entschieden.

I. Die Abkühlungsgeschwindigkeit geschmolzener Jod-Schwefelgemische.

Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven beobachteten Knick- oder Haltepunkte sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Erster Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Krystallisation bei 65.6° in Min.
Schwefel	Jod	Schwefel	Jod		
—	100	—	100	112.8	—
2.8	97.2	10.4	89.6	111.2	—
4.2	95.8	14.9	85.1	108.6	—
6.1	93.9	18.9	81.1	107.5	—
8.4	91.6	26.7	73.3	105.0	Andeutung?
10.7	89.3	32.2	67.8	103.0	3
13.2	86.8	37.6	62.4	101.2	5.5
15.3	84.7	41.8	58.2	100.0	8.25
17.0	83.0	44.9	55.1	99.1	9.0
19.5	80.5	49.0	51.0	96.2	9.75
21.4	78.6	51.9	48.1	94.2	11.75
23.2	76.8	54.6	45.5	92.5	12.5
25.1	74.9	57.1	42.9	91.6	13.0
27.1	72.9	60.0	40.0	89.2	13.25
30.8	69.2	63.9	36.1	unscharf	14.0
35.2	64.8	68.4	31.6	82.1	15.25
36.6	63.4	70.6	30.4	80.3	15.25
37.4	62.6	71.5	28.5	79 (?) unscharf	15.50
41.1	58.9	73.5	26.5	74.0	15.8
44.5	55.5	76.1	23.9	71.5	16.0
48.5	51.5	78.9	21.1	ca. 68	16.5
52.3	47.7	81.3	18.7	nicht mehr bemerkl.	17.0
55.7	44.3	83.3	16.7	67.2	15.25
63.4	36.6	87.3	12.7	74.3	13.25
65.4	34.6	88.3	11.7	77.0	12.50
70.3	29.7	90.4	9.6	80.4	10.25
75.2	24.8	92.3	7.7	86.0	8
78.8	21.2	93.7	6.3	89.7	6
87.3	12.7	99.0	1.0	97.9	2.50
100.0	—	100.0	—	115.7	—

Diese Punkte sind in folgenden Kurven vereinigt:

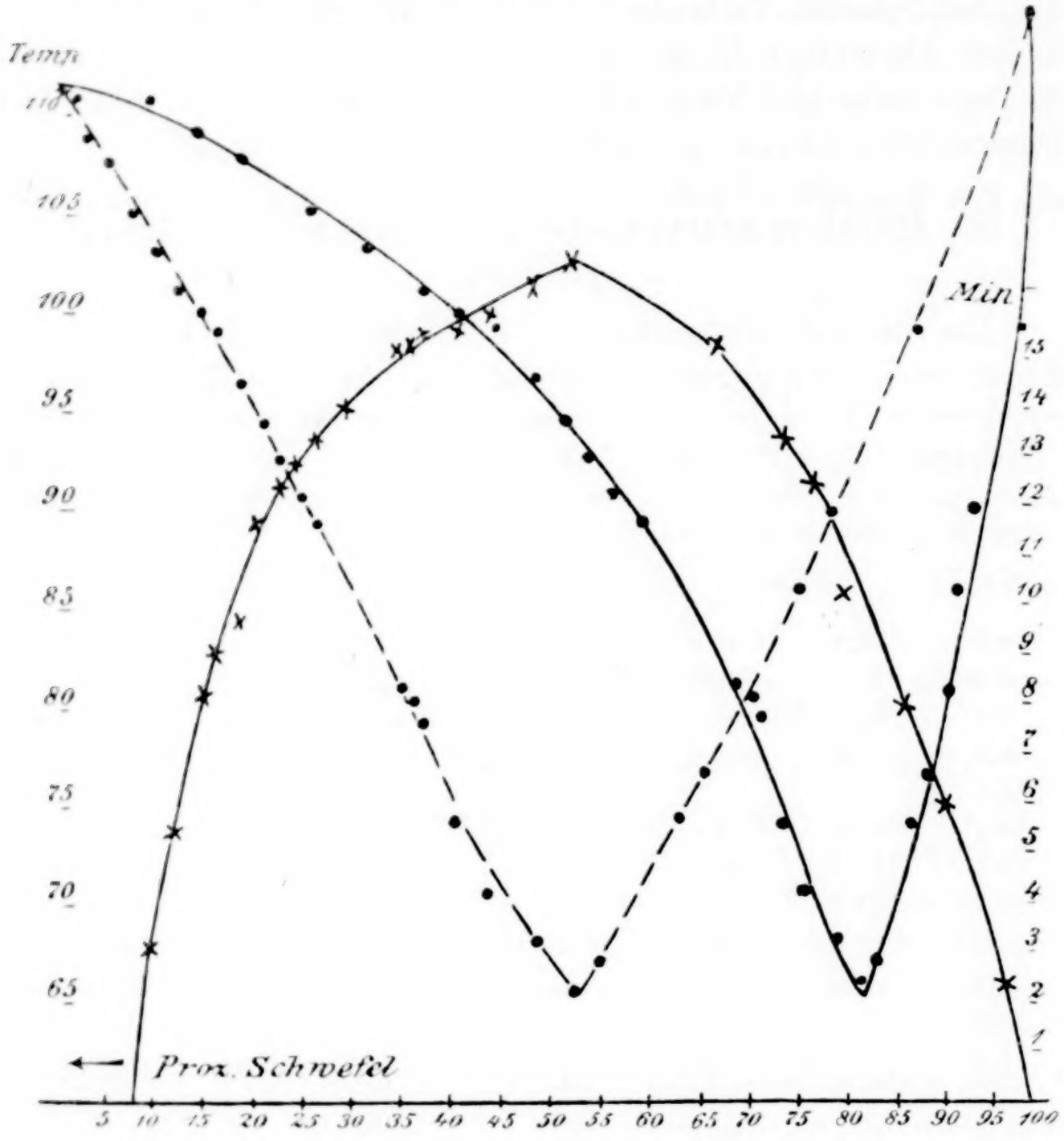


Fig. 1.

Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Gewichtsprozente, die ausgezogene auf die Molekularprozente, wobei das Schwefelmolekül als S_2 angenommen wurde. Die Kurve, welche die Kreuze verbindet, drückt die Dauer der eutektischen Krystallisation aus. Aus diesen Kurven geht nun folgendes hervor:

Eine Verbindung zwischen Schwefel und Jod bildet sich beim Zusammenschmelzen nicht. Jod vermag etwa 7—8 % Schwefel aufzunehmen, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel dagegen scheint auch mit sehr geringen Mengen Jod keine Mischkrystalle zu bilden. Smith und Carson geben an, dafs Jod und Schwefel überhaupt keine Mischkrystalle bilden. Sie haben jedoch die Dauer der

eutektischen Krystallisation nicht bestimmt, welche in diesem Falle allein die Existenz der nicht sehr umfangreichen Mischungsreihe nachzuweisen gestattet.

Das Eutektikum der Jod-Schwefel-Mischung liegt bei einem Gewichtsprozentgehalt von etwa 52.3 % Schwefel, entsprechend einem Molekularprozentgehalt von 81.3 % S_2. Boulouch fand die Zusammensetzung der eutektischen Mischung zu 54.3 Teilen Schwefel und 45.7 Teilen Jod; Smith und Carson bestimmten sie zu 51.1 Teilen Schwefel und 48.9 Teilen Jod. Der obige Wert liegt also zwischen beiden. Den Schmelzpunkt der eutektischen Mischung fand Boulouch zu 65.5°, Smith und Carson zu 65.6°, Verfasser zu 65.7°; die geringen Differenzen sind wohl auf Verschiedenheiten in der Reinheit der angewandten Materialien zurückzuführen. — Schwefel und Jod haben eine Schmelztemperatur, welche nur wenige Grade auseinanderliegt; im allgemeinen liegt in diesem Falle das Eutektikum bei einem Molekularprozentgehalt von ungefähr 50 % der Einzelbestandteile.[1] Die hier scheinbar vorliegende Ausnahme erklärt sich jedoch sehr leicht, wenn man den Molekularprozentgehalt der Schmelzen nicht für S_2, sondern für S_8 berechnet, wozu man zweifellos berechtigt ist, da nach vielen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden[2] (vgl. auch unten) das Molekulargewicht des Schwefels bei mäfsiger Temperatur zu S_8 gefunden wurde. Unter dieser Voraussetzung mufste das Eutektikum der Jod-Schwefelmischung bei einem Molekularprozentgehalt von 52.0 % Schwefel liegen, so dafs sich zwischen Versuch und Theorie gute Übereinstimmung feststellen läfst. Fast könnte man dieselbe für einen neuen Beweis auffassen, dafs das Molekulargewicht des Schwefels wirklich S_8 ist. — Hinzugefügt mag noch werden, dafs die angeführten Werte für die Dauer der eutektischen Krystallisation keine absoluten sind. Infolge des Rührens mit dem Thermometer legte sich nämlich die halberstarrte Schmelze an die Wand des Abkühlungsgefäfses an, während in der Mitte derselben ein Hohlraum entstand. Daher war die Oberfläche der erstarrenden Schmelze bei den verschiedenen Versuchen verschieden grofs, also auch ihr Ausstrahlungsvermögen für Wärme ein verschiedenes. Dennoch werden die hierdurch verursachten Fehler verhältnismäfsig geringfügig sein, da durch die Gröfse des Paraffinheizbades ein so geringer Temperaturunterschied zwischen dem sich allmählich weiter abkühlenden Paraffin und der Schmelze gewährleistet wurde, dafs

[1] Küster, Lehrbuch der allgem. Chemie, S. 392.

[2] Literatur vergl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. I, 1, S. 372 f.

die erhaltenen, wenn auch relativen Resultate für die Abkühlungsdauer, den absoluten jedenfalls recht nahe kommen. Auch der Einfluſs der angewandten Substanzmenge des Jod-Schwefelgemisches auf die Dauer der Erstarrung erwies sich, wie besondere Versuche zeigten, verhältnismäſsig sehr gering; trotzdem wurde natürlich mit möglichst gleichen Mengen gearbeitet. — Die beobachteten Unterkühlungen vor der Krystallisation betrugen beim Eutektikum zwei bis drei Grade, beim Punkte des ersten Auftretens von Krystallen waren sie wesentlich geringer.

Linebarger war, wie erwähnt, durch seine Versuche zu durchaus anderen Resultaten geführt worden. Er hatte nicht die Erstarrungskurve des Gemisches, sondern die Schmelzkurve untersucht und für dieselbe folgende Gestalt gefunden:

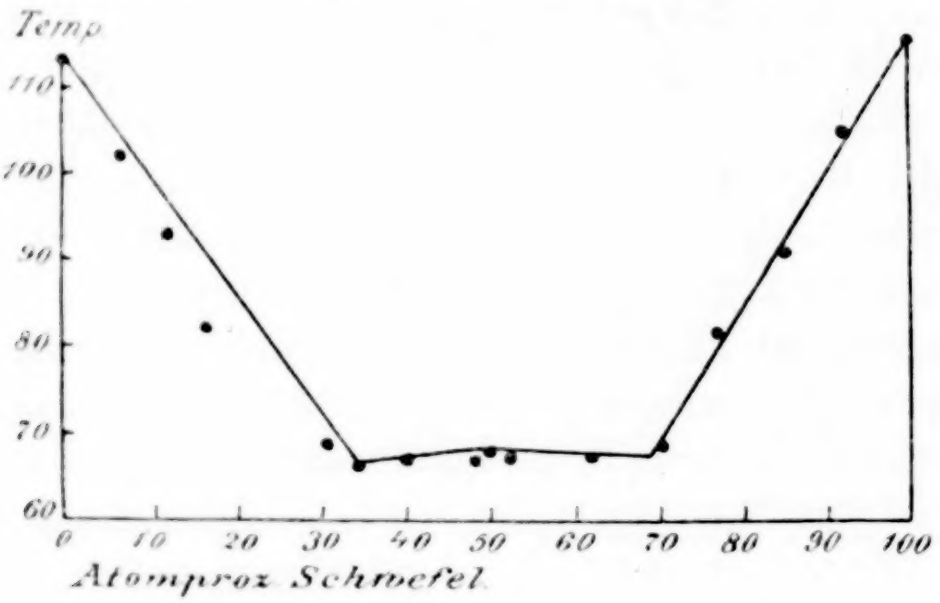


Fig. 2.

Ich führe hier die Zahlen an, welche ihn zur Annahme eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Atomprozent Schwefel und zur Feststellung einer Verbindung S_2J_2 bewogen:

Atomprozent S:	31.03	34.22	41.09	48.92	50.00	51.10	54.51	63.13	69.72
Schmelzpunkt:	67.5	65.3	66.0	66.1	66.2	66.2	66.0	66.1	67.6

Es würde hiernach ein merkwürdig abgeflachtes Eutektikum zwischen der Verbindung S_2J_2 und ihren Komponenten vorliegen, etwa ein solches, wie es Kremann[1] für Verbindungen konstatierte, welche beim Schmelzen dissoziieren, wobei die Dissoziationsprodukte schmelzpunktserniedrigend wirken.

Aber diese Vermutung ist ganz unnötig und die Zahlenwerte Linebargers wollen überhaupt nichts besagen. Denn wenn man

[1] Kremann, *Ber. Wien. Akad.* **113** (1904), 905; *Monatsh.* **25**, 15.

nur den Schmelzpunkt und nicht die ganze Erwärmungskurve des Gemisches in ihrer Abhängigkeit von der Zeit feststellt, so wird man überall, wo bereits eine gröfsere Menge des Eutektikums vorhanden ist, den (teilweisen) „Schmelzpunkt“ mit demjenigen des Eutektikums identisch finden. Daher kommt es, dafs der Schmelzpunkt bei Linebargers Versuchen in so weiten Grenzen nur so wenig differierte. Natürlich erklärt sich auch so die Beobachtung Linebargers, dafs bei einem Gehalt der Schmelze an mehr als 70% oder weniger als 30% Schwefel, überhaupt kein scharfes Schmelzen eintritt: es schmilzt eben das vorhandene Eutektikum zuerst und dann der Rest. Nicht unerwähnt mag bleiben, dafs Grosourdy[1] für seine „Verbindung“ S_3J_2, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorjod in Jodkaliumlösung darstellte, den Schmelzpunkt 66° angibt. Dieser ist selbstverständlich auch nichts anderes, als derjenige der eutektischen Mischung. Dafs dieses S_3J_2 beim Behandeln mit Kalilauge eine geringe Menge Thiosulfat zu bilden vermag, wie Mac Ivor[2] beobachtete, ist wohl gleichfalls kein Beweis für das Vorliegen einer chemischen Verbindung; eine solche würde, wenn sie einheitlich wäre, auch gröfsere Mengen eines Reaktionsproduktes liefern können, nicht nur geringe Quantitäten. Aufserdem reagiert bekanntlich fein verteilter Schwefel mit Kalilauge gar nicht schwierig unter Bildung von Thiosulfat. Mac Ivor bestreitet übrigens gleichfalls die Existenz einer Verbindung S_2J_2 und zwar auf Grund von Löslichkeitsversuchen. Solche allein sind jedoch kaum mafsgebend, denn bei der Lösung der Substanz kann sehr wohl gleichzeitig Zersetzung eintreten.

Unter den beschriebenen Verhältnissen läfst sich also jedenfalls keine Verbindung zwischen Schwefel und Jod herstellen. Mehrfach ist aber beobachtet worden, dafs z. B. bei Metallegierungen eine Vereinigung der Elemente erst weit oberhalb ihres Schmelzpunktes vor sich geht.[3] In der Literatur schien sich eine Andeutung zu finden, dafs dies auch bei Schwefel und Jod der Fall sein könne. Prunier[4] fand nämlich, dafs ein im geschlossenen Rohr auf 200° erhitztes Jod-Schwefelgemenge etwas andere Eigenschaften besitzt, als ein nicht so hoch erhitzt gewesenes. Es läfst sich aus ihm ein

[1] *J. Chim. méd.* **9**, 429.

[2] Mac Ivor, *Chem. News* **86** (1902), 5.

[3] Z. B.: Tammann, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 53, für Aluminium und Antimon.

[4] Prunier, *J. Pharm. Chim.* [6] **9** (1899), 421.

Bestandteil isolieren, welcher das Jod in ein wenig festerer Bindung enthalten soll, da er von Lösungsmitteln nicht ganz so schnell angegriffen wird, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze. Aber dieser Bestandteil beträgt nur Bruchteile eines Prozentes, und wenn wirklich bei der erwähnten Temperatur eine chemische Bindung vor sich gehen sollte, so könnte man wohl annehmen, dafs sie sich nicht in so engen Grenzen hielte. Daher hat auch bereits MAIER[1] geglaubt, in dem Produkt von PRUNIER nichts anderes sehen zu dürfen, als die gewöhnliche Jod-Schwefelschmelze, von der nur einzelne Teile schwerer angreifbar waren, weil sie sich mit einer Hülle von Schwefel bedeckt hatten. Diese Ansicht ist wohl zu billigen, und es ist kaum daran zu zweifeln, dafs durch Zusammenschmelzen dieser beiden Elemente eine Verbindung nicht entsteht.

II. Die Siedepunktserhöhung von Jod-Schwefel-Lösungen.

Die Resultate des vorigen Abschnittes zeigen, dafs Verbindungen von Jod und Schwefel in Schmelzen zwischen ca. 60 und 120° nicht existieren. Häufig ist es aber der Fall, dafs Verbindungen, welche in reinem Zustande nicht existenzfähig sind, in verdünnten Lösungen nachgewiesen werden können. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung oder durch Gefrierpunktserniedrigung ist bereits wiederholt dazu benutzt worden, solche Verbindungen nachzuweisen. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Kaliumjodid in Wasser Jod hinzu, so ändert sich der Gefrierpunkt der Lösung nicht, wenigstens so lange der Jodzusatz in bestimmten Grenzen bleibt, da sich die Jodmoleküle an die KJ-Moleküle addieren, so dafs die Gesamtzahl der in der Lösung vorhandenen Moleküle trotz des Jodzusatzes unverändert bleibt.[2] Das Gleichbleiben des Siedepunktes bedeutet also in diesem Falle, dafs eine Verbindung von Jod und Kaliumjodid in Lösung existiert.

Nicht ganz analog liegen die Verhältnisse in unserem Falle. Da nämlich das Schwefelmolekül in Lösung aus einer gröfseren Reihe von Atomen zusammengesetzt ist, so würde, falls beim Eintragen von Jod in eine Schwefellösung eine Verbindung entsteht, dieses hochatomige Schwefelmolekül jedenfalls gespalten werden, es würde also trotz der Bildung einer Verbindung die Anzahl der

[1] In dem Ref. über PRUNIERS Arbeit, *Jahresberichte* **1899**, 418.

[2] Z. B.: LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 401.

Moleküle verändert werden und zwar wachsen. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, dafs man trotzdem die Existenz oder Nichtexistenz einer solchen Verbindung erkennen kann. Von Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung mufste abgesehen werden, da das Molekulargewicht nach dieser Methode gewisse Abweichungen zu zeigen scheint.[1] Die Siedemethode in Schwefelkohlenstoff führte jedoch mehrere Forscher zu dem Werte S_8 für die Gröfse des Schwefelmoleküls.[2] Nehmen wir nun an, die Reaktion würde nach einer der Gleichungen:

$$\text{I}\quad S_8 + 4J_2 = 4S_2J_2 \qquad \text{II}\quad S_8 + 8J_2 = 8SJ_2$$
$$\text{III}\quad S_8 + 16J_2 = 8SJ_4 \qquad \text{IV}\quad 3S_8 + 8J_2 = 8S_3J_2$$

verlaufen, so würde sich die Anzahl der angewandten und der entstandenen Moleküle verhalten:

bei Gleichung I wie 5 : 4
bei Gleichung II wie 9 : 8
bei Gleichung III wie 17 : 8
bei Gleichung IV wie 11 : 8.

Diese Verhältnisse müfsten sich sicher durch das Experiment feststellen lassen, höchstens könnten bei Gleichung II zweifelhafte Resultate entstehen, da das Verhältnis 9 : 8 nicht allzuweit von 1 : 1 verschieden ist. Immerhin müfsten auch hier wenigstens Andeutungen dafür vorhanden sein, dafs das Molekulargewicht ein niedrigeres geworden ist. — Wie müfste es sich nun im entgegengesetzten Falle bemerkbar machen, nämlich in dem Falle, dafs Jod und Schwefel keine Verbindung liefern? In diesem Falle müfste das Molekulargewicht innerhalb der Versuchsgrenzen konstant sein, da zufällig S_8 und J_2 das fast gleiche Molekulargewicht besitzen, nämlich Schwefel 256.0 und Jod 253.4. Gehen dieselben in Lösung also keine Verbindung ein, so wird in einer Schwefelkohlenstoff-Schwefellösung die gleiche Gewichtsmenge Jod oder Schwefel auch, wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen, die gleiche molekulare Erhöhung hervorbringen. Dieser letztere Fall wurde in der Tat beobachtet und es kann daraus mit Sicherheit geschlossen werden, dafs beim Zusammenbringen von Jod und Schwefel in einer siedenden Lösung von Schwefelkohlenstoff keine Verbindung entsteht.

[1] Paternò und Nasini, *Ber.* **21** (1888), 2153.

[2] Z. B.: Beckmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 76. — Helff, *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 200 u. a. m.

Es wurde zunächst zu einer beliebigen Jodlösung (es wurde eine solche von 4.8% Jod gewählt) Schwefel zugefügt. Zeigte derselbe sein ursprüngliches Molekulargewicht, so war keine Verbindung entstanden.

g Jodlsg.	g Schwefel	Siedep.-Erhöh.	gef. Mol.-Gew.	ber. Mol.-Gew.
55.15	0.6663	0.11	258	256

Bei einem zweiten Versuch wurde in Schwefelkohlenstoff abwechselnd Schwefel und Jod eingetragen und die Siedepunktserhöhung ermittelt:

CS_2 g	Schwefel g	Jod g	S + J g	Erhöhung	Gefunden Mol.-Gew.
37.49	0.4288	—	0.4288	0.110	244
37.49	0.4288	1.0580	1.4868	0.389	250
37.49	0.8488	1.0580	1.9068	0.455	256
37.49	1.3079	1.0580	2.3659	0.585	254
37.49	1.3079	1.7473	3.0552	0.775	247
37.49	1.3079	2.8513	4.1592	1.075	241

Auch aus dieser Tabelle dürfte hervorgehen, dafs Jod und Schwefel sich nicht verbinden. Immerhin ist es auffallend, dafs das gefundene Molekulargewicht, wenn auch nur wenig, fällt, während Helff, Beckmann sowie auch andere gefunden haben, dafs dasselbe mit der Konzentration ein wenig ansteigt. Vielleicht übt das Jod, ohne mit dem Schwefel rein chemisch zu reagieren, doch eine gewisse spaltende Wirkung auf die komplizierten Schwefelmoleküle aus.

Linebarger hat gleichfalls bereits derartige Molekulargewichtsbestimmungen von Jod-Schwefellösungen in Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Er hat die erwähnte, übrigens geringfügige, Erniedrigung des Siedepunktes bei Zufügung gröfserer Mengen nicht beobachtet, sondern im Gegenteil eine nicht unwesentliche Erhöhung des Molekulargewichtes, nämlich bis auf die Zahl 318. Der Schlüssel für diese scheinbar anderen Resultate liegt aber darin, dafs Linebarger mit viel zu konzentrierten Lösungen gearbeitet hat, wobei nicht verschwiegen werden soll, dafs er selbst dies als den Grund seiner Resultate mutmafst. Diese Abweichungen zeigen sich nämlich nur in 30—40%igen Lösungen, und solche sind, wie bekannt, für Molekulargewichtsbestimmungen kaum geeignet. In minder konzentrierten Lösungen findet auch Linebarger Werte, die den meinigen nahe-

stehen. Erwähnt mag noch werden, dafs bereits LINEBARGER hervorhebt, wie ähnlich seine erhöhten Werte denjenigen sind, welche Schwefel allein oder Jod allein in so konzentrierten Lösungen zeigt. LINEBARGER glaubt, aus seinen Resultaten keinen sicheren Schlufs auf die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung ziehen zu können, jedenfalls beeinflufst dadurch, dafs er durch seine Schmelzpunktsuntersuchungen die Existenz einer Verbindung folgern zu müssen glaubte. Wären diese Versuche negativ ausgefallen, so hätte wohl auch LINEBARGER keinen Anstand genommen, aus seinen Molekulargewichtsbestimmungen die Nichtexistenz von Jod-Schwefelverbindungen zu folgern.

III. Existieren Doppelverbindungen mit Schwefeljodiden?

Bekanntlich sind mehrfach Verbindungen, deren Einzelexistenz sich nicht nachweisen liefs, in Gestalt von Doppelverbindungen isoliert worden. Die Existenz solcher Doppelverbindungen wird im allgemeinen als ein, wenn auch beschränkter Beweis für die Existenz der Einzelkomponenten angesehen. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich nun, dafs in der Tat Doppelverbindungen von Schwefeljodiden beschrieben sind, nämlich eine solche von SJ_6 mit As_2S_3 von der Zusammensetzung $2As_2S_3$, SJ_6[1] und eine solche von der Zusammensetzung SnS_2J_4, welche ihr Entdecker, R. SCHNEIDER,[2] als $SnSJ_2$, SJ_2 betrachtet.

1. $2As_2S_3$, SJ_6.

Diese Verbindung, gleichfalls von R. SCHNEIDER beschrieben, soll entstehen, wenn man ein Gemenge von einem Mol. Arsentrisulfid mit drei Mol. Jod der Destillation unterwirft, bis keine dunklen Dämpfe mehr auftreten und das Destillationsprodukt, eine graue, bald erstarrende Masse, in einem schiefliegenden Glasrohr bei mäfsiger Temperatur erwärmt. Es saigert dabei ein leichter schmelzbarer Körper aus einem schwerer schmelzbaren Rückstande aus, welch ersterer, nach der Vertreibung des überschüssigen Jods bei gelinder Wärme, der Zusammensetzung $2As_2S_3$, SJ_6 entsprechen soll.

Sowohl die experimentelle Wiederholung dieses Versuches als auch die Diskussion der Eigenschaften dieses Produktes führen zu dem Resultat, dafs die Zusammensetzung des SCHNEIDERschen Körpers jedenfalls nur eine zufällige gewesen ist und dafs derselbe

[1] R. SCHNEIDER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36** (1887), 498.
[2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **111** (1860), 249.

kein chemisches Individuum darstellt. Sein Gehalt an mit Jod verbundenem Schwefel mufs unbedingt nur als Verunreinigung angesehen werden, zumal derselbe auch bei der Annahme der SCHNEIDERschen Formel nur einen sehr geringen Prozentsatz, 1.88 %, ausmacht. Dafs bei der ziemlich hoch liegenden Destillationstemperatur sich auch etwas Schwefel verflüchtigen wird, kann wohl als selbstverständlich angesehen werden. Die „Reinigung" des Destillates durch Saigerung ist aber gänzlich unzureichend. Selbst bei mehrfacher Ausführung dieser Operation liefs sich kein Produkt gewinnen, das einen wirklich scharfen Schmelzpunkt aufwies. Dieser Schmelzpunkt, den SCHNEIDER zu 72° angibt, ist aber für ihn der Hauptbeweis, dafs er in der grauen Masse eine Verbindung in Händen habe; derselbe läge auffallend niedrig, nämlich etwa 64° unter dem Schmelzpunkte des Arsenjodids und 28° unter demjenigen des Schwefelhexajodids. Ganz abgesehen davon, dafs die Schmelzerscheinungen einer Jodschwefelmischung vom Verhältnis 6 : 1 ganz andere sind, als SCHNEIDER annimmt (vgl. Teil I), so spricht ja die niedrige Lage des Schmelzpunktes nach unserer heutigen Kenntnis gerade gegen die Existenz einer Verbindung und für das Vorhandensein eines Gemisches. — Aber das sind nicht die einzigen Argumente gegen die SCHNEIDERsche Formel. SCHNEIDER reinigt seine Verbindung von überschüssig beigemengtem Jod, indem er sie solange erhitzt, als noch Joddämpfe entweichen; eine sichtbare Abnahme der Joddämpfe soll das Verschwinden des Überschusses kenntlich machen. Natürlich sind die Joddämpfe um so stärker, je mehr Jod der Substanz beigemischt ist, dafs aber zu einer bestimmten Zeit eine solche sichtbare Abnahme derselben erfolgt, mufs entschieden bestritten werden. Die Abnahme erfolgt ganz allmählich, was wohl auch selbstverständlich ist, wenn man die Angabe von SCHNEIDER liest, dafs das bereits gereinigte Produkt sein Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verliere. Auch bei der Nachprüfung wurde dies Verhalten nur zu deutlich beobachtet. Kleinere Stücke der „Verbindung" verloren beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur so schnell Jod, dafs sie innerhalb weniger Minuten rotbraun geworden waren. Wenn also dieser Jodverlust schon bei Zimmertemperatur so rapid verläuft, wo soll dann beim Erhitzen die Grenze gezogen werden, wo genügend „überschüssiges" Jod verflüchtigt ist? Die Höhe des Jodgehaltes ist also nur eine zufällige, der Gehalt an freiem Schwefel eine Verunreinigung und das ganze Produkt ist nichts anderes als ein Gemenge von Arsensulfid mit Jod.

2. SnJ_4S_2.

Diese Verbindung, von SCHNEIDER aufgefafst als $SnSJ_2$, SJ_2, soll entstehen, wenn die berechneten Mengen Zinndisulfid und Jod zusammengeschmolzen und dann im Kohlensäurestrom destilliert werden. Dabei soll sich zuerst Jod und Schwefel, angeblich als Jodschwefel, verflüchtigen, während später die Substanz fast unzersetzt sublimiert werden kann. Auch soll sich das Produkt unzersetzt umkrystallisieren lassen und auch aus Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Digerieren mit Zinnsulfid erhältlich sein. — Die Nachprüfung der SCHNEIDERschen Versuche ergab den äufseren Erscheinungen nach eine ziemliche Übereinstimmung mit SCHNEIDERS Resultaten. Während SCHNEIDER aus einer Retorte sublimiert hatte, wurde bei dieser Nachprüfung die Destillation des zusammengeschmolzenen Produktes in einem Glasrohr aus einem Porzellanschiffchen heraus ausgeführt, was den Vorteil hatte, dafs man durch teilweises Erhitzen und Erkaltenlassen des Rohres die Isolierung der einzelnen Fraktionen des Sublimates besser in der Hand hatte. Nachdem anfangs, wie SCHNEIDER angegeben hatte, schwefelhaltiges Jod sublimiert war, welches sorgfältig entfernt wurde, verschwand allmählich die violette Farbe der Joddämpfe vollständig. Als nunmehr die Temperatur gesteigert wurde, verflüchtigte sich auch der übrige Inhalt des Schiffchens, welcher übrigens schon bei mäfsiger Temperatur geschmolzen war, doch bildeten sich nur wenige, goldglänzende Krystalle, welche aus Zinndisulfid bestanden und eine gleichfalls nicht erhebliche Menge eines gelben Beschlages; die Hauptmenge gab ein braungelbes Destillat von der Farbe, welche geschmolzener Schwefel etwa bei 160° besitzt. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten zu einer spröden, krystallinischen Masse, welche in der Farbe an festes Jod erinnert, jedoch einen braunvioletten Ton und ein orangerotes Pulver besitzt. Wenn noch hinzugefügt wird, dafs die unten angeführte Analyse einigermafsen den von SCHNEIDER gegebenen Zahlen entspricht, so scheint das so erhaltene Produkt mit dem SCHNEIDERschen identisch zu sein. Somit würde also eine Doppelverbindung existieren, welche Schwefeljodid enthält? Im folgenden wird mit Sicherheit gezeigt werden, dafs dies, trotz der scheinbaren Anzeichen für die Existenz dieser Verbindung nicht der Fall ist, sondern dafs dieselbe nichts weiter ist, als ein Gemenge von Zinntetrajodid und Schwefel.

Auf diese Vermutung führte zunächst ein Vergleich der Eigen-

schaften von Jod, Zinntetrajodid, Schwefel und der fraglichen Doppelverbindung, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	Zinntetrachlorid	Schwefel	$SnSJ_2$, SJ_2
in CS_2	löslich	löslich	löslich
konzentr. Säuren (kurze Behandlung)	löslich	unlöslich	Schwefel scheidet sich aus, SnJ_4 bleibt in Lsg.
Kalilauge (kurze Behandlung) desgl. NaOH und NH_3	wird zersetzt unter Abscheidung v. $Sn(OH_4)$	unlöslich	wird zersetzt unter Abscheidung von $Sn(OH)_4$ und Schwefel
Alkohol	löslich	unlöslich	SnJ_4 geht in Lösung, Schwefel bleibt zurück
Wasser	wird in $Sn(OH_4)$ in HJ zerlegt	unlöslich	wird unter Abscheidung von $Sn(OH_4)$ u. S zersetzt
Erhitzen	bei Luftabschlufs sublimierbar	sublimierbar	bei Luftabschlufs sublimierbar

Diese Zusammenstellung aller charakteristischer Eigenschaften soweit sie für den Vergleich in Frage kommen, läfst sehr wohl die Vermutung zu, dafs in der Tat nach der Gleichung $SnS_2 + 4J = SnJ_4 + S_2$ Umsetzung eingetreten ist und dafs der entstandene Schwefel nur mechanisch beigemengt ist, denn so verhält er sich bei allen Reaktionen. Wäre er, wie SCHNEIDER annimmt, wenigstens teilweise an Zinn gebunden, so könnte er sich bei der Zersetzung mit Wasser, Alkalien oder Säuren wohl kaum in freiem Zustande abscheiden. Liegt aber wirklich ein Gemisch vor, so müfste es möglich sein, dasselbe durch fraktionierte Destillation zu trennen. Dies gelingt auch bei Anwendung gröfserer Mengen zweifellos, denn schon bei der oben erwähnten Darstellungsmethode besafsen die einzelnen Teile des Destillates nicht gleiche Zusammensetzung. Dies beweist folgende Analyse:

Angewandte Substanz: 0.8651 g	Molekularverhältnis:
Gef.: $BaSO_4$: 0.4777 g, also S: 0.0656 g, d. h. 7.58 %	0.237 oder 1.6 At. S
SnO_2: 0.1932 g, also Sn: 0.1520 g, d. h. 17.57 %	0.149 oder 1 At. Zn
Jod ber. aus der Diff.: 74.85 %	0.599 oder 4 At. J

Jod und Zinn finden sich also genau in dem geforderten Verhältnis 4:1, Schwefel aber nicht im Verhältnis 2, sondern in einem wesentlich niedrigerem. Trotzdem entfernen sich diese Zahlen nicht

allzusehr von den für die Formel $SnSJ_2$, SJ_2 geforderten: 9.2% Schwefel, 17.21% Zinn und 73.67% Jod, weil eben überhaupt die in der Substanz enthaltene Schwefelmenge nur gering ist. Ja, man könnte sogar diese Analyse nicht für stichhaltig ansehen, da ihre Werte den von der Schneiderschen Formel mit Ausnahme des Wertes für Schwefel immerhin sehr nahe kommen. Um daher jeden Einwand zu entkräften, wurde auch hier die thermische Analyse zu Rate gezogen, welche nun einwandsfrei bewies, dafs beim Zusammenschmelzen der Komponenten keine Verbindung entsteht, sondern dafs man die so erhaltenen Produkte nur als Mischungen zu betrachten hat. Es wurden übrigens nicht Mischungen von Zinnsulfid mit Jod untersucht, sondern aus praktischen Gründen solche von Zinnjodid mit Schwefel, es wurde aber vorher ein Abkühlungsversuch angestellt, welcher bewies, dafs die nach der Formel $SnJ_4 + 2S$ dargestellte Schmelze ganz dieselben Erscheinungen aufwies, wie die nach der Formel $SnS_2 + J_4$ dargestellte. Die erhaltenen Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor:

Gewichtsprozent		Molekularprozent		Erster Haltepunkt	Dauer d. eutekt. Krystallisation in Minuten
Schwefel	Zinnjodid	S_2	SnJ_4		
—	100	—	100	138.2	—
2.97	97.03	23.3	76.7	133.3	—
4.80	95.20	33.0	67.0	131.8	—
6.65	93.95	41.1	58.9	128.2	undeutlich
8.92	91.08	48.9	51.1	125.1	3
11.24	88.76	54.8	45.2	115.4	4
15.08	84.92	63.4	36.6	103.2	5.5
18.44	81.56	68.8	31.2	93.7 (Eutekt. Punkt)	7

Diese Angaben sind in Fig. 3 veranschaulicht. Die Punkte bedeuten das erste Auftreten von Krystallen, die Kreuze die Dauer der eutektischen Krystallisation. Aus der Kurve ist zu entnehmen, dafs bei 50 Molekularprozent der Bestandteile, wie auch bei anderen Verhältnissen, keine Verbindung existiert, denn die Dauer der eutektischen Krystallisation zeigt ein fortlaufendes Ansteigen und das erste Auftreten der Krystalle ein fortlaufendes Abfallen ohne Andeutung eines Maximums. Über die Zusammensetzung der eutektischen Mischung hinaus wurde übrigens die Kurve nicht verfolgt, da auf dem rechten Zweige derselben sicherlich doch keine Verbindung zu erwarten war. Die eutektische Mischung entspricht einem Schwefelgehalt von etwa 68—69 Molekularprozent, das sind

etwa 18—19 Gewichtsprozent. Zwischen 0 und ungefähr 30 bis 35 Molekularprozent, entsprechend etwa 4—5 Gewichtsprozent, scheint Bildung von Mischkrystallen stattzufinden, da hier keine eutektische

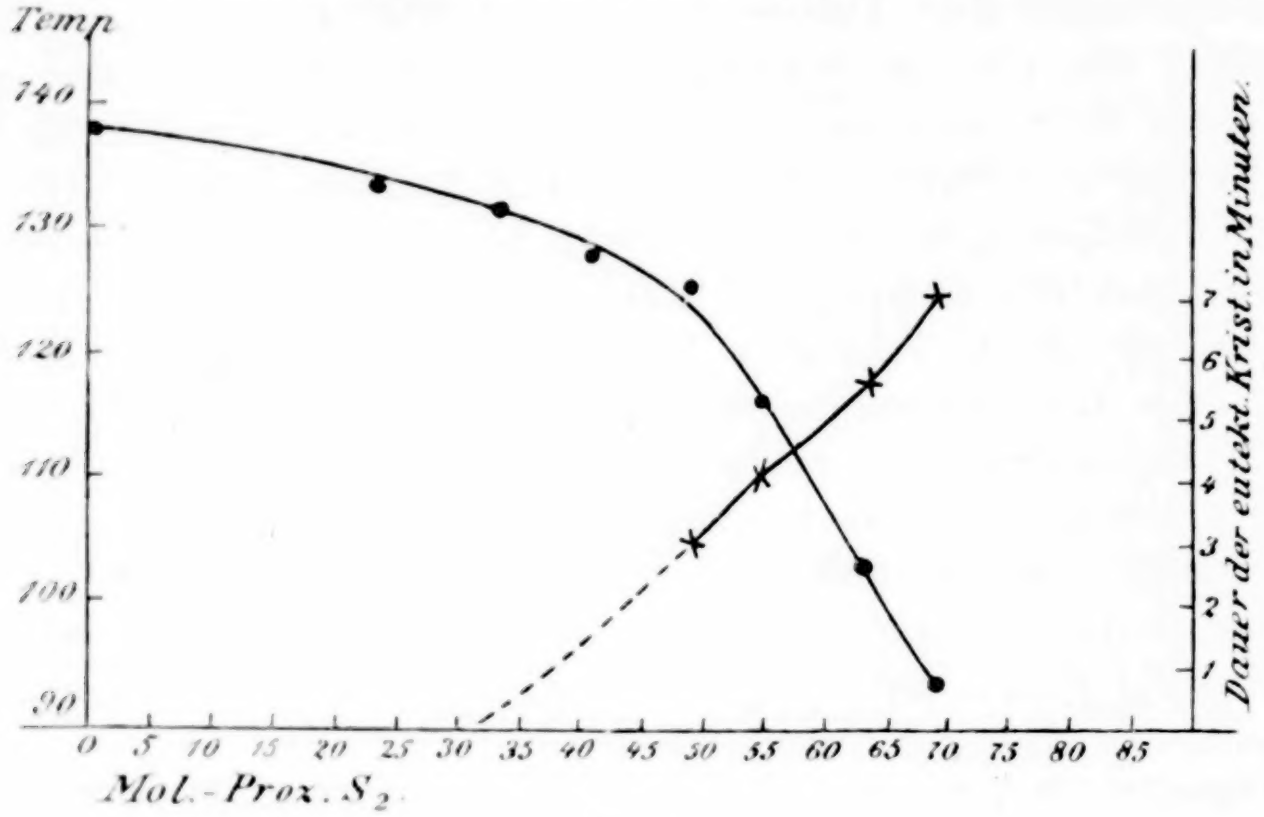


Fig. 3.

Krystallisation beobachtet wurde. — Eine chemische Verbindung ist also beim Zusammenschmelzen der Komponenten nicht entstanden, daher ist auch der von SCHNEIDER beschriebene Körper $SnSJ_2$, SJ_2 als nichts anderes als ein Gemisch von $SnJ_4 + S_2$ aufzufassen.

Schlufsfolgerungen.

1. Durch Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel entstehen nur Gemische, keine Verbindungen, wie aus dem Schmelzdiagramm hervorgeht.

2. In der gemeinsamen Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff existieren die beiden Elemente in unverbundenem Zustande, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen zu schliefsen ist.

3. Die beiden in der Literatur beschriebenen Doppelverbindungen von Jodschwefel mit As_2S_3 resp. $SnSJ_2$ existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darstellung stets variierenden Menge Jod, die zweite ein Gemisch von Zinntetrajodid und Schwefel.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1908.

Über eine neue Reaktion der Thallosalze.

Von

Fritz Ephraim.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurden Antimon-Thalloverbindungen erhalten, in welchen sich die Bestimmung des Thalliums als Thallojodid in der üblichen Weise als unmöglich erwies. Versetzte man nämlich die Lösung dieser Verbindungen mit Kaliumjodid, so erhielt man nicht den charakteristischen, zitronengelben Niederschlag von Thallojodid, sondern es fiel statt dessen ein voluminöser, orange- bis zinnoberroter Körper aus, welcher aufser Thallium und Jod auch Antimon enthielt. Er zeigte unter dem Mikroskop die Form roter, durchsichtiger Krystallkörner.

Die neue Verbindung läfst sich leicht in beliebiger Menge darstellen, wenn man folgendermafsen verfährt: Antimontrioxyd wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Wasser soweit verdünnt, dafs Zusatz von etwas mehr Wasser noch keinen Niederschlag von Oxychlorid gibt. Die Lösung wird mit festem Kaliumjodid versetzt, das sich bald unter Auftreten einer gelben Farbe löst. Diese Flüssigkeit gibt nun mit der sauren oder neutralen Lösung jedes beliebigen Thallosalzes die beschriebene, äufserst charakteristische Fällung, gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen sie Antimontrichlorid und Kaliumjodid enthielt. Will man den ausfallenden Körper rein erhalten, so ist nur Bedingung, dafs die erwähnte Lösung im Überschufs angewendet wird, damit nicht gleichzeitig Thallojodid ausfällt.

Diese neue Reaktion ist dank der Unlöslichkeit des entstehenden Körpers und dank seiner voluminösen Beschaffenheit eine so scharfe, dafs sie in Thallosalzlösungen der Verdünnung 1 : 20000 noch deutlich erkennbar ist. Sie gibt noch bemerkenswerte Trübungen in Lösungen, in welchen die bekannte Thallojodidreaktion

nur noch gelbliche Färbung der Flüssigkeit veranlafst. Bei längerem Stehen tritt allerdings auch bei solchen Thallojodidlösungen noch Trübung ein.

Bei den bekannten Unbequemlichkeiten, welche die quantitative Bestimmung des Thalliums als Thallojodid bietet, wäre es von Wichtigkeit, die neue Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Thallium — und vielleicht auch für Antimon — auszuarbeiten. Erste Bedingung hierfür war, nachzuweisen, dafs dem neuen zinnoberroten Körper eine konstante Zusammensetzung zukommt. Dies ist in der Tat der Fall, er besitzt die Formel:

$$3TlJ.2SbJ_3.$$

Alkaliantimondoppelhalogenide analoger Zusammensetzung sind bereits vielfach bekannt geworden.

Aber leider war es doch nicht möglich, die schöne Verbindung für eine quantitative Bestimmung zu verwerten. Beim Versuche, dieselbe auszuwaschen, erlitt sie nämlich Zersetzung, nur bei Gegenwart von Kaliumjodid oder Jodwasserstoffsäure war sie in nassem Zustande haltbar. Bereits Wasser löste, wenn auch langsam, Antimon heraus; Wasser hätte sich aber überhaupt nicht als Auswaschungsmittel anwenden lassen, da es das in der Mutterlauge befindliche Antimonchlorid zersetzen würde. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt noch stärker zersetzend als Wasser, ebenso Alkohol. Von einer Verwendung zur quantitativen Bestimmung mufste daher Abstand genommen werden.

Da sich die Substanz auf Ton sehr gut abpressen liefs, so stand ihrer Isolierung auch ohne Auswaschen keine Schwierigkeit entgegen. Ihre Analyse konnte nicht so ausgeführt werden, dafs man zuerst aus saurer Lösung das Antimon mittels Schwefelwasserstoff ausfällte, da Antimonsulfid, wie mehrfach beobachtet wurde, Thallosulfid mitreifst. Deshalb wurde die Bestimmung nach einer der folgenden Methoden unternommen:

1. Die Substanz wird mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, wobei sich Jod abscheidet, welches durch mehrfaches Eindampfen mit Salpetersäure beseitigt wird. Das zurückbleibende weifse Pulver wird in Wasser gelöst, wobei meist eine geringe, weifse Trübung bleibt, und mit Ammoniumpolysulfid versetzt. Antimonsulfid geht in Lösung und wird in dieser Lösung in üblicher Weise bestimmt; Thallosulfid fällt aus, wird abfiltriert, vom Filter in eine Schale gespritzt, daselbst mit Salpetersäure zu Sulfat oxydiert und als

solches bestimmt. — Das Jod kann nach dieser Methode nur aus der Differenz ermittelt werden.

2. Wesentlich einfacher und bequemer ist folgendes Verfahren, welches auch eine direkte Bestimmung des Jods zuläfst: Die Substanz wird in gelinder Wärme und in fein gepulvertem Zustande mit verdünnter Weinsäurelösung digeriert. Sie zersetzt sich dabei vollständig unter Hinterlassung von gelbem Thallojodid, welches direkt auf dem Goochtiegel gewogen werden kann. Das Filtrat desselben wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen einerseits das Antimon als Sulfid gefällt und bestimmt, andererseits das Jod titrimetrisch mittels Silbernitrat und Rhodanid ermittelt, wobei daran zu denken ist, dafs bereits das vorher gewogene Thallojodid einen nunmehr bekannten Teil des in der ursprünglichen Substanz vorhandenen Jods enthielt.

Die Bestimmung gab folgende Resultate:

I. 0.5270 g Substanz gaben 0.2784 g TlJ; ein Fünftel des Filtrates enthielt 0.0390 g J; zwei weitere Fünftel gaben 0.0388 g Sb_2O_4.

II. 0.6208 g Substanz gaben 0.3089 g TlJ; ein Fünftel des Filtrates enthielt 0.0465 g J; weitere zwei Fünftel gaben 0.0414 g Sb_2O_4.

III. 0.5121 g Substanz gaben 0.2530 g TlJ.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I	II	III	Mittel
3 Tl	30.70	30.14	30.69	30.57	30.47
2 Sb	12.05	12.67	11.43	—	12.05
9 J	57.25	56.57	57.63	—	57.10
$3TlJ, 2SbJ_3$	100.00	99.38	99.75		

Für jede der drei Analysen, welche zum Teil von Herrn stud. S. Weinberg ausgeführt wurden, wurde Material verschiedener Darstellung benutzt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1908.

Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.

I. Abhandlung.

Von

F. Richarz.

Mit 3 Figuren im Text.

Unter den Gesetzen aus dem Grenzgebiete von Chemie und Physik hat seit ihrer Entdeckung durch Dulong und Petit die annähernde Gleichheit der Atomwärmen bei den festen Elementen hervorragendes Interesse geboten sowohl für Chemiker durch die Bestimmung der Atomgewichte, als auch für Physiker durch die Frage nach der theoretischen Erklärung jener merkwürdigen Gleichheit. Ich will im folgenden, einem wiederholt von verschiedenen Chemikern geäufserten Wunsche gern Folge leisten und in einer chemischen Zeitschrift eine möglichst elementare, zusammenfassende Darstellung dieser Theorie geben, die ich in streng wissenschaftlicher Form in früheren Abhandlungen verstreut[1] erbracht habe. Dabei schliefse ich mich vielfach an meine ältere gemeinverständliche Darstellung des Satzes vom Virial an,[2] sowie an meinen Beitrag zu der Festschrift der Greifswalder Philosophischen Fakultät zu der fünfzigjährigen Doktorjubelfeier von Heinrich Limpricht.[3]

A. Gase.

Ausgangspunkt ist die Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen der Gase, derjenigen c_p für konstanten Druck und derjenigen c_v für konstantes Volumen, welche Beziehung aus dem Satz von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit hervorgeht, und die von Julius Robert Mayer zuerst zur Berechnung des

[1] Sitzungsber. d. Phys. Ges. Berlin, 24. Februar 1893; *Wied. Ann. d. Phys.* **48** (1893), 708 u. **67** (1899), 704. — Marburger Sitzungsber. 12. Dez. 1906, S. 187.

[2] *Naturw. Rundschau* **9** (1894), 237.

[3] Greifswald 1900, bei F. W. Kunicke.

mechanischen Wärmeäquivalentes benutzt wurde. Da dieses gewöhnlich in Kilogrammetern als Einheit angegeben wird, sollen Meter und Kilogramm auch im übrigen als Einheiten genommen werden. Der Vollständigkeit halber werde die Beziehung hier abgeleitet. Ein Kubikmeter eines Gases, unter einem Drucke von einer Atmosphäre bei 0° in einem Zylinder von einem Quadratmeter Querschnitt eingeschlossen, werde um einen Grad erwärmt. Die einzige nachgebende Wand des Zylinders sei ein seinen Querschnitt ausfüllender (gewichtsloser) Kolben, der alsdann durch die Ausdehnung des Gases um α ($= {}^1/_{273}$) Meter gehoben wird. Der Druck einer Atmosphäre wirke auf die Fläche von 1 qm mit einer Kraft von p_o Kilogramm(-Gewicht). Dann leistet das Gas, indem es diese Kraft auf eine Strecke von α Meter überwindet, eine Arbeit von $\alpha \cdot p_o$ Kilogrammeter. Dieser Arbeit ist das Plus an Wärmemenge äquivalent, welches dem Gase im Falle der Ausdehnung (bei konstantem Druck) zuzuführen ist, verglichen mit dem Falle konstanten Volumens, beidemal für 1° Erwärmung. [Dieses Plus hat, wie aus dem Vorigen ersichtlich, für gleiche Volumina verschiedener Gase denselben Wert.] Auf 1 kg des Gases bezogen wäre jenes Plus $= (c_p - c_v)$ grofse Calorien; wenn 1 cbm des Gases bei 0° und 1 Atmosphäre μ_o Kilogramm wiegt, ist also das Plus $= (c_p - c_v) \cdot \mu_o$ Calorien, welche $(c_p - c_v) \cdot \mu_o \cdot 424$ Kilogrammeter äquivalent sind. Mithin mufs sein:

$$(c_p - c_v) \cdot \mu_o \cdot 424 = \alpha \cdot p_o \qquad (1)$$

Die Zahlenwerte, aufser $\alpha = {}^1/_{273}$, sind $p_o = 10330$ kg-Gewicht; die Masse μ_o von 1 cbm ist für Luft 1.293 kg und für ein anderes Gas, dessen Dichtigkeit auf Luft bezogen gleich d sei, ist $\mu_o = 1.293\ d$. Durch Einsetzen dieser Werte erhält man:

$$(c_p - c_v) = \frac{0.0691}{d} \qquad (2)$$

Nun verhält sich nach dem Avogadroschen Gesetz die Dichtigkeit d des Gases zu der gleich 1 gesetzten der Luft wie die Molekulargewichte. Bezeichnet man mit M das Molekulargewicht des Gases, mit M_l das mittlere Molekulargewicht der Luft ($= 2 \times 14.5$), so ist demnach:

$$d = M / M_l = M / 29$$

und also:

$$M \cdot (c_p - c_v) = 2.004 \tag{3}$$

oder:

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004. \tag{3*}$$

Die rechte Seite läfst sich experimentell direkt voraussetzungslos für ein Gas bestimmen. Und zwar c_p durch calorimetrische Messungen. Das Molekulargewicht eines Gases wird, ebenfalls vollkommen frei von der Annahme, ob eine Molekel aus einem oder mehreren Atomen besteht, nach dem Gesetz von AVOGADRO durch Wägung direkt ermittelt: und so findet sich ganz allgemein die Molekularwärme eines Gases aus M und c_p nach Gleichung (3*).

Dabei ist $M \cdot c_v$, und nicht etwa $M \cdot c_p$ die Molekularwärme; denn c_p enthält ja aufser dem Energieinhalt des Gases auch das Äquivalent der äufseren Arbeit.

Zu den weiteren Überlegungen mufs die kinetische Gastheorie herangezogen werden. Ihr zufolge rührt der Druck eines Gases von dem Anprall der Molekeln gegen die Wände her. Hieraus folgt eine Beziehung zwischen Druck und lebendiger Kraft der Molekularbewegung, welche unter vereinfachenden Annahmen ebenfalls elementar ableitbar ist. Bei der wirklichen Bewegung kommen alle möglichen Richtungen der verschiedenen Molekeln vor, und für die Gröfse der Geschwindigkeit sind Werte, die einem bestimmten mittleren nahe liegen, am häufigsten; aber auch beträchtlich abweichende Werte kommen vor, nur um so seltener, je weiter sie vom Mittel differieren. An Stelle dieser wirklichen Bewegung denke man sich eine solche, bei welcher alle Molekeln der Gröfse nach dieselbe mittlere Geschwindigkeit besitzen, und die Bewegungsrichtungen derart verteilt sind, dafs in jedem Moment je ein Sechstel der Gesamtzahl nach rechts, nach links, nach oben, nach unten, nach vorn, nach hinten sich bewegt. Das Gas möge einen Raum erfüllen, in welchem man sich selbst stehend denke; der Raum sei nur nach vorwärts durch eine ebene feste Wand begrenzt, die sich nach oben, unten, rechts und links beliebig weit ausdehne. Dann können gegen diese Wand nur solche Molekeln anprallen, welche dem nach vorn sich bewegenden Sechstel der Gesamtzahl angehören. Gegen einen bestimmten Quadratmeter der Wand können von diesem Sechstel alle diejenigen anprallen, welche sich in einem auf der Wand senkrechten Prisma befinden, das jenes bestimmte Quadratmeter zur Grundfläche hat. In einer Sekunde endlich werden von diesen Molekeln alle diejenigen die Wand erreichen, welche zu

Anfang der Sekunde höchstens so weit von der Wand entfernt waren, dafs sie diese gerade zu Ende der Sekunde erreichen; also ein Sechstel derjenigen, welche sich in jenem Prisma von der Wand ab bis zu der Entfernung befinden, die von den Molekeln in einer Sekunde zurückgelegt wird, welche Entfernung also gleich ist der Geschwindigkeit u. Ist N die Gesamtzahl der Molekeln in einem Kubikmeter, so ist mithin die soeben bezeichnete Zahl $= {}^1/_6 \cdot N u$. Die Einwirkung der Wand auf jede dieser Molekeln besteht nun darin, dafs die Geschwindigkeit u des heranfliegenden Teilchens beim Anprall in die gleich grofse, aber entgegengesetzt gerichtete des zurückgeworfenen verwandelt wird. Die vor dem Anprall vorhandene Bewegungsquantität $m \cdot u$ (Produkt aus Masse einer Molekel und Geschwindigkeit) wird zunächst zu Null vernichtet und dann eine gleich grofse, entgegengesetzte Bewegungsquantität mitgeteilt; die Gesamtänderung der Bewegungsquantität einer Molekel ist also in bezug auf Richtung und Gröfse gleich dem doppelten ihres nach dem Anprall vorhandenen Wertes, also $= 2\,mu$. Die Änderung der Bewegungsquantität für alle $\frac{N}{6} u$ in der Sekunde anprallenden Molekeln ist also gleich $\frac{N}{3} m u^2$; sie ist gleich dem Produkte aus Masse und Beschleunigung und ist mithin das Mafs der von dem betrachteten einen Quadratmeter der Wand auf das Gas übertragenen äufseren Kraft, oder des äufseren Drukes p. Dies gibt die Gleichung

$$p = \frac{N}{3} m u^2.$$

Wenn am betrachteten Quadratmeter die Wand verschiebbar ist (beweglicher Stempel), so mufs diese Kraft als Druck p von aufsen wirken, um die von der Seite des Gases her anprallenden Molekeln zurückzuwerfen, während der Stempel in Ruhe bleibt.

Nun ist die lebendige Kraft einer Molekel $= \frac{m}{2} u^2$, und da N die Zahl der Molekeln pro Kubikmeter war, ist $\frac{N}{2} m u^2$ die lebendige Kraft der Molekularbewegung in einem Kubikmeter des Gases. Nennt man L deren lebendige Kraft in einem zunächst beliebigen Volumen v, so ist also

$$\frac{N}{2} m u^2 = \frac{L}{v}$$

und die obige Gleichung wird

$$p\,v = \frac{2}{3} L$$

oder, wenn ich sie anwende auf 1 kg des Gases beim Druck p_o einer Atmosphäre und der Temperatur Null Grad:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} L_o \tag{4}$$

Im allgemeinen ist L_o nicht die gesamte lebendige Kraft der Molekularbewegung, sondern nur die der fortschreitenden Bewegung der Molekeln im Gegensatz zu den inneren Rotationen oder Oszillationen der Atome in den Molekeln; denn nur erstere kommt für den Druck gegen die Wände in Betracht. Beschränken wir uns aber zunächst auf Gase, deren Molekeln nur aus je einem Atom bestehen, so gibt es für diese keine intramolekulare Bewegung, und L_o ist die gesamte lebendige Kraft für 1 kg. Bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes (-273^0) findet keine Molekularbewegung statt; wenn man von ihr ausgehend das Gas erwärmt bis zur Temperatur Null Grad, und zwar ohne dafs dabei äufsere Arbeit geleistet wird, also bei konstantem Volumen, so ist die lebendige Kraft L_o das mechanische Äquivalent der bei dieser Erwärmung um 273^0 zugeführten Wärmemenge. Diese ist gleich $273 \cdot c_v$ Calorien, und also:

$$L_o = 424 \cdot 273 \cdot c_v \tag{5}$$

Aus (4) wird daher:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} \cdot 424 \cdot 273 \cdot c_v.$$

Nun ist v_o oder das Volumen von 1 kg (bei 0^0 und Atmosphärendruck) nach dieser Definition $= 1 / \mu_o$; also:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{p_o}{\mu_o \cdot 424 \cdot 273}.$$

Man sieht aus dem Vergleich mit (1), dafs die rechte Seite das anderthalbfache von derjenigen der Gleichung (2) ist; also folgt:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d}$$

und weiter, da für ein einatomiges Gas das Molekulargewicht M gleich ist dem Atomgewicht A, folgt ebenso wie (3) aus (2):

$$A \cdot c_v = 3\,006 \tag{6}$$

Dies ist die Atomwärme eines einatomigen Gases, für welche also das Gesetz von DULONG und PETIT mit diesem Wert der Konstante gilt, und diese Ableitung[1] hat von dem Werte des Verhältnisses ($\varkappa = c_p / c_v$) der beiden spezifischen Wärmen keinen Gebrauch gemacht, was gegenüber meinen früheren Herleitungen neu ist.

Wenn daher für ein Gas aus spezifischer Wärme c_p und aus Gasdichte folgt, dafs die nach der zuerst abgeleiteten Gleichung (3*):

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004$$

berechnete Molekularwärme $M \cdot c_v$ den Wert von nahezu 3 hat, so folgt vollkommen selbständig aus der soeben abgeleiteten Gleichung ($A \cdot c_v = 3.006$), dafs

$$M = A$$

ist, d. h. dafs eine Molekel aus nur je einem Atom besteht.

Herr ROB. THOMAS hat in seiner Marburger Inauguraldissertation direkt experimentell bestimmt für Helium $c_p = 1.250$.[1] Nach Sir W. RAMSAY ist für Helium, ohne Hypothese, aus der Gasdichte bestimmt, das Molekulargewicht = 3.96[2], wobei dahingestellt bleibt, aus wieviel Atomen je eine Molekel besteht. Also wird für Helium:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 3.96 \times 1.250 - 2.004 = 2.946$$

und hiermit also in der Tat bewiesen, dafs die Heliummolekel einatomig ist, in Übereinstimmung mit der aus $\varkappa = c_p / c_v$ von Sir W. RAMSAY gezogenen Schlufsfolgerung.

Für Argon hat WILH. DITTENBERGER in seiner Hallenser Inauguraldissertation (1897) $c_p = 0.1233$ bestimmt. Das Molekulargewicht von Argon ist nach RAMSAY = 39.92;[2] es folgt für Argon:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 39.92 \times 0.1233 - 2.004 = 2.919$$

ebenfalls also in Übereinstimmung mit RAMSAYS Wert von $\varkappa$ die Einatomigkeit der Argonmolekel beweisend.

Für Gase mit mehr als einem Atom in den Molekeln ist nach CLAUSIUS zu unterscheiden zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, L unserer obigen Gleichungen, und der aufserdem noch vorhandenen intramolekularen lebendigen

[1] F. RICHARZ, Marb. Sitzungsber., Juli 1904, S. 61; Juli 1905, S. 93.

[2] F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Physik, 1905, S. 624.

Kraft A der Atome in den Molekeln, welche sich bezieht auf die Bewegungen relativ zum Schwerpunkte je einer der letzteren. Die gesamte Wärmeenergie ist — wenn etwaige andere kinetische und die potentielle Energie von der Temperatur unabhängig ist und also nicht in Betracht kommt:

$$U = L + A .$$

Nach Clausius ist zu setzen:

$$A = \varepsilon \cdot L$$

d. h. die intramolekulare Energie A wächst proportional der fortschreitenden Molekularenergie L; ε ist ein Faktor, der ersichtlich für einatomige Gase $= 0$ ist, und der um so gröfser ist, je mehr Atome in einer Molekel vorhanden sind. Statt (5) wird jetzt allgemein für die Temperatur von Null Grad:

$$U_o = 424 \cdot 273 \cdot c_v$$

oder:

$$L_o (1 + \varepsilon) = 424 \cdot 273 \cdot c_v$$

und, da (4) ungeändert gilt:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} \cdot \frac{424 \cdot 273 \cdot c_v}{1 + \varepsilon} .$$

Gegenüber den an (5) anknüpfenden Schlufsfolgerungen tritt also die Änderung ein, daß an Stelle von c_v jetzt $c_v : (1 + \varepsilon)$ tritt. Also folgt allgemein:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d} \cdot (1 + \varepsilon)$$

und wegen $d = M/29$:

$$M \cdot c_v = 3.006 \cdot (1 + \varepsilon) \qquad (6^*)$$

Boltzmann [1] hat eine kinetische Theorie der mehratomigen Gase aufgestellt, die bei Gasen mit je 2 Atomen in einer Molekel für ε zu dem Werte 2/3 führt. Für sie müfste also werden:

$$M \cdot c_v = 5.01 .$$

Die experimentellen Bestimmungen von c_p und M, und deren Berechnung nach der für alle Gase gültigen Formel (3*) ergeben für eine Reihe von solchen, die den idealen Gasgesetzen nahe entsprechen:

[1] Vergl. z. B. Kirchhoff, Vorlesungen über Wärmetheorie, Teubner 1894, S. 171.

Tabelle 1.

	c_p	M	$M \cdot c_v$
Luft	0.2375	29	4.88
O_2	0.2175	32	4.96
N_2	0.2438	28	4.82
H_2	3.4090	2	4.82
NO	0.2317	30	4.95
CO	0.2450	28	4.86

Es findet sich also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte. Die Atomwärme bei einem zweiatomigen Gase müfste nach der Theorie werden und wird also in der Tat nach den Versuchen nahezu:

$$A \cdot c_v = 2.505 .$$

Dies wäre hier die Konstante des Gesetzes von Dulong und Petit.

Bei anderen Gasen mit drei und mehr Atomen in der Molekel ergibt Boltzmanns kinetische Theorie mehratomiger Gase für den Faktor ε in Gleichung (6*) den Wert $\varepsilon = 1$. Das führt zu:

$$M \cdot c_v = 6.012$$

und bei einem dreiatomigen Gase zur Atomwärme:

$$A \cdot c_v = 2.004 .$$

Schon hier und noch mehr bei höherer Atomzahl in der Molekel findet sich diese Theorie nur sehr mangelhaft bestätigt; das ist die Folge vor allem davon, dafs sie die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen einer Molekel nicht berücksichtigt.

B. Feste Körper.

Jetzt müssen wir den Übergang zum festen Aggregatzustande machen. Die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes führen, wie Boltzmann, Clausius und Helmholtz nachgewiesen haben, zu dem Schlusse, dafs die mittlere lebendige Kraft eines Atoms unabhängig von Substanz und Aggregatzustand bei gleicher Temperatur für alle Atome denselben Wert hat, und also auch um dieselben Beträge wie bei den Gasen mit steigender Tem-

peratur wächst.[1] Würde auch bei festen Elementen, wie bei den elementaren einatomigen Gasen, die zugeführte Wärmemenge ihr mechanisches Äquivalent nur in der lebendigen Kraft der Atombewegung haben, so müfste auch für alle festen Elemente[2] der in Gleichung (6) angegebene Wert für die Atomwärme gelten. Die innere Wärmeenergie besteht aber jetzt nicht mehr allein in der lebendigen Kraft der Atome, wie folgende Überlegung zeigt.

Bei festen Körpern schwankt jedes Atom um eine gewisse mittlere Lage umher. Wenn keine Wärmebewegung vorhanden wäre, also beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, würde jedes Atom in seiner mittleren Lage ruhen; diese ist die Lage stabilen Gleichgewichts für die Kräfte, welche sämtliche benachbarten Atome auf das eine ins Auge gefafste Atom ausüben. Dafs in dieser Lage sich die sämtlichen Kräfte gerade das Gleichgewicht halten, heifst: es wirkt keine aus ihnen resultierende Gesamtkraft auf das Atom in der Ruhelage. Man kann das Atom vergleichen mit einer kleinen Kugel, welche freischwebt und nur gehalten wird durch Kautschukfäden, die von ihm aus nach allen Richtungen hin zu festen Punkten eines Gestells führen. Wird das Atom aus seiner Ruhelage entfernt, so heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte nicht mehr auf, sondern geben eine Resultante, welche das Atom wieder in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt. Die Wärmebewegung des Atoms geschieht unter dem Einflusse dieser Kräfte und wird elastischen Oszillationen ähnlich sein. Die molekulare Wirkung einer vom absoluten Nullpunkt der Temperatur an beginnenden Wärme-

[1] Vergleiche hierzu die Arbeit von N. Schiller: „Eine Bemerkung über die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der kinetischen Energie eines thermodynamischen Systems", *Ann. Phys.* **22** (1907), 573. Er findet obigen Schlufs erfüllt bei vollkommenen Gasen, bei solchen, die der Zustandsgleichung von van der Waals folgen, und bei festen oder flüssigen Körpern, wenn insbesondere die spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig ist, was mit den im folgenden entwickelten Gültigkeitsbedingungen für das Gesetz von Dulong und Petit übereinstimmt. Dabei ist, wie in unserer Gleichung (7), weiter unten S. 367, auch Herrn Schillers spezifische Wärme c diejenige bei konstantem Volumen, was aus seiner Gleichung (2) ersichtlich ist, wenn es auch von ihm nicht ausdrücklich hervorgehoben wird.

[2] Unsere Betrachtungen können, wie das Gesetz von Neumann beweist, auch auf viele chemische Verbindungen ausgedehnt werden, für welche die Molekularwärme gleich ist der normalen Atomwärme 6.3 des Dulong-Petitschen Gesetzes multipliziert mit der Zahl der Atome in einer Molekel. Solche Verbindungen können, wenn im folgenden von festen Elementen die Rede ist, mit einbegriffen werden.

zufuhr ist nun eine doppelte: Erstens erhält jedes Atom lebendige Kraft, welche mit steigender Temperatur dieser proportional wächst. Infolge der erhöhten lebendigen Kraft wächst aber auch von Null anfangend die mittlere Entfernung jedes Atoms von seiner Gleichgewichtslage, so wie eine im Kreis herumgeschwungene Bleikugel, welche an einem Kautschukband gehalten wird, dieses um so länger auszieht, und sich um so weiter von der Hand entfernt, je schneller die Kugel geschwungen wird. Bei der Vermehrung dieser Entfernung sind die Kräfte zu überwinden, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen suchen; die Arbeit, welche dabei gegen diese Kräfte zu leisten ist, ist der zweite Teil der Leistung einer Wärmezufuhr. Wir wollen nun den Wert dieser Arbeit ermitteln, den wir von der Ruhelage an gerechnet mit W bezeichnen.

In der Gleichgewichtslage des betrachteten Atoms heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte gerade gegenseitig auf. Es soll nun angenommen werden, dafs der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome.[1] Dann ändern sich auch die Kräfte, welche ja von letzteren Abständen abhängen, nur wenig gegenüber ihren Werten in der Gleichgewichtslage, wo sie sich gerade aufhoben. Die resultierende Kraft, welche das Atom zur Ruhelage zurückführen will, und welche in dieser Lage selbst gleich Null ist, entfernt sich dann auch bei wachsender Entfernung des Atoms aus der Ruhelage nicht viel vom Werte Null, und kann daher zunächst für eine kleine Entfernung aus der Ruhelage einfach als dieser Entfernung proportional betrachtet werden. Von solcher Art wie diese Kraft, welche also einen Massenpunkt nach seiner Gleichgewichtslage zurückzuführen sucht und seiner Entfernung von dieser proportional ist, sind auch die elastischen Kräfte; die Bewegung des Atoms kann also ganz so wie elastische Oszillationen in geradliniger, elliptischer oder kreisförmiger Bahn erfolgen. Nehmen wir an, dafs alle Atome sich in Kreisbahnen um ihre Gleichgewichtslage bewegen. Bei einer solchen Bewegung mit konstantem Abstande von der Ruhelage ist die Geschwindigkeit konstant, wie aus

[1] Dafs es sich in meiner Theorie um die Abstände der Atomzentren voneinander handelt, hat J. Traube in seinem 1904 bei Enke, Stuttgart, erschienenen „Grundrifs der physikalischen Chemie“, S. 41, übersehen.

dem Flächensatz ohne weiteres ersichtlich. Das Atom hat also eine konstante Bewegungsenergie; wegen seines unveränderlichen Abstandes von der Gleichgewichtslage im Mittelpunkt hat es auch eine konstante Energie der Lage,[1] welche gleich ist der oben mit W bezeichneten Arbeit.

Diese bei einem Atom eines festen Körpers nach dem Obigen hinzukommende Energie der Lage hat nun eine jener Energie der Bewegung gleiche Gröfse. Dies läfst sich sehr allgemein und streng beweisen mit Hilfe des Clausiusschen Virialsatzes.[2] Ich will hier diejenige Ableitung bringen, die ich mit Rücksicht auf die Chemiker,

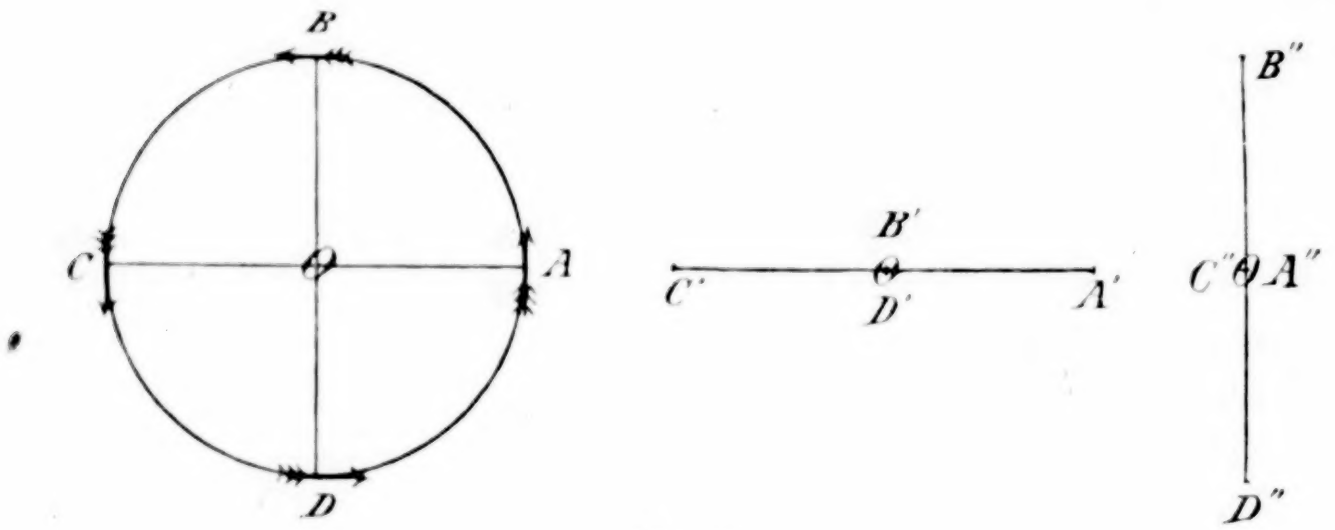


Fig. 1.

für die das Gesetz von Dulong und Petit doch auch von so grofser Wichtigkeit ist, unter vereinfachenden Annahmen seit vielen Jahren in der elementar-theoretischen Ergänzungsvorlesung zur Experimentalphysik vortrage.

Je lebhafter die Wärmebewegung der Atome auf ihren kreisförmig gedachten Bahnen ist, um so gröfser wird auch der Abstand des schwingenden Atoms von der Gleichgewichtslage sein; je gröfser die kinetische Energie, um so gröfser auch die potentielle.

Die kreisförmige Bewegung $A\,B\,C\,D$ (Fig. 1) können wir bei solchen pendelartigen Schwingungen in eine horizontale und eine vertikale oszillatorische Komponente zerlegen: $A'\,B'\,C'\,D'$ und $A''\,B''\,C''\,D''$. Bei A besteht nur die vertikale, bei B nur die horizontale Ge-

[1] Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dafs die Ausstellung, die Happel, *Ann. d. Phys.* **13** (1904), 340, an der strengen Theorie macht, bereits in meiner zweiten Abhandlung, *Wied. Ann.* **48** (1893), 710, Anm. 2, berücksichtigt war. Es heifst dort, dafs die mittlere Gleichgewichtslage eines Atoms unverändert bleibt. Happel hat dies noch mathematisch nachgewiesen.

[2] F. Richarz, *Wied. Ann.* **48** (1893), 468 u. 708.

schwindigkeitskomponente usw. Ist die eine Komponente gleich Null, so wird die andere gleich der konstanten Kreisgeschwindigkeit.

In dem Augenblicke, in welchem das Atom den Punkt A passiert, denke ich mir seine lebendige Kraft weggenommen: Bleibt noch die potentielle Energie. Wenn ich das nunmehr in A ruhend gedachte Atom wieder loslasse, beschreibt es alsdann die Oszillation $A'B'C'D'$. Auf dem Wege von A' bis B' hat sich seine gesamte potentielle Energie in kinetische umgewandelt; die letztere in B' ist aber gleich derjenigen der Kreisbewegung in B, d. h. der konstanten kinetischen Energie der Kreisbewegung überhaupt.

Die potentielle Energie des kreisenden Atoms zunächst in A, aber auch in jeder Lage der Kreisbahn, ist also gleich der kinetischen. Jene potentielle Energie ist aber nichts anderes als die Arbeit W, welche zu leisten ist bei der Überführung des Atoms aus der Ruhelage bis in den konstanten Abstand der Bahn von ihr.

Wie wir oben sahen, ist das mechanische Äquivalent der einem festen Elemente vom absoluten Nullpunkt an zugeführten Wärmemenge gleich der lebendigen Kraft der Atombewegung plus der mit W bezeichneten Arbeit, welche, wie eben bewiesen, für jedes Atom gleich ist der lebendigen Kraft. Also ist jene Wärmemenge äquivalent der doppelten lebendigen Kraft. Wäre sie der einfachen lebendigen Kraft aller Atome äquivalent, so würde, wie auf Seite 363 bis 364 auseinandergesetzt, die Atomwärme denselben Wert wie nach Gleichung (6) für einatomige Gase haben. Sie hat also für feste Elemente den doppelten Wert; und wenn wir mit C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen desselben Elementes in festem Zustande bezeichnen, für welches c_v diejenige im einatomigen Gaszustande war, so ist $A \cdot C_v = 2A \cdot c_v$ und

$$A \cdot C_v = 6.012 \tag{7}$$

Wir finden also für alle festen Elemente denselben Wert, und zwar einen Wert, welcher dem experimentell ermittelten schon sehr nahe kommt.

Experimentell bestimmt man aber die spezifische Wärme fester Körper nicht bei konstantem Volumen, sondern bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck, nämlich demjenigen einer Atmosphäre. Die gegen letztere geleistete äufsere Arbeit ist bei festen Körpern infolge ihrer geringen thermischen Ausdehnung verschwindend klein. Aber durch die Ausdehnung werden auch die mittleren Entfernungen

der Atome voneinander vergröfert, und dabei mufs Arbeit geleistet werden gegen die Kohäsionskräfte zwischen den verschiedenen Atomen. Deshalb ist, aber aus einem ganz anderen Grunde als bei den Gasen, auch bei den festen Körpern die spezifische Wärme C_p bei konstantem Druck gröfser als die bei konstantem Volumen C_v. Das Verhältnis der beiden läfst sich berechnen erstens nach einer Formel von CLAUSIUS, welche die Kenntnis der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität voraussetzt; zweitens nach Beobachtungen von EDLUND aus der adiabatischen Temperaturveränderung bei plötzlicher elastischer Dehnung. Für Silber, Gold, Kupfer, Platin, Eisen war in dieser Weise das Verhältnis $K = C_p/C_v$ schon länger bekannt; ich habe bereits im Jahre 1893 noch die Berechnung für Aluminium, Blei und Zink hinzugefügt.[1] Man findet[2] Werte von 1.01 bis 1.15, und infolge dessen ergeben sich aus (7) Werte für die Atomwärme:

$$A \cdot C_p = 6.072 \text{ bis } 6.914 \tag{8}$$

Da K für die verschiedenen Elemente verschiedene Werte hat, ergibt unsere Theorie als Atomwärme, berechnet für die spezifische Wärme bei konstantem Druck, wie sie tatsächlich aus den Versuchen angegeben wird, nicht mehr dieselbe Zahl für alle festen Elemente; wenn K für andere als die aufgeführten Substanzen etwa gröfsere Werte als 1.15 hat, so ergeben sich theoretisch auch noch gröfsere Werte für die Atomwärme, als 6.914. Hierdurch können die kleineren beobachteten Abweichungen vom Mittelwert der Atomwärme erklärt werden, die gar nicht als Ausnahmen anzusehen sind; denn man sieht, dafs für $A \cdot C_p$ die Theorie gar nicht genau ein und denselben Wert für alle Elemente ergibt, vielmehr Abweichungen geradezu sogar fordert. Nicht aber kann man hierauf zurückführen, dafs für manche Substanzen Werte gefunden werden, die kleiner als der theoretische der Gleichung (7) sind, und zwar zum Teil bekanntlich bedeutend kleiner.

---

[1] Herr G. N. LEWIS, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 200, hat kürzlich, ohne meine alten darauf bezüglichen Arbeiten zu zitieren, dieselben Berechnungen auch noch für andere Substanzen ausgeführt. Er wendet seine Berechnungen umgekehrt an als ich oben: aus den beobachteten Werten von $A \cdot C_p$ berechnet er die Werte von $A \cdot C_v$, und findet, entsprechend meiner Theorie, für letztere Werte bessere Übereinstimmung bei verschiedenen Substanzen, als für erstere.

[2] Bei Benutzung auch der neueren Kompressibilitätsbestimmungen von TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **61** (1907), 77 u. 183.

Die Erklärung dieser grofsen Abweichungen ist vielmehr darin zu suchen, dafs die Verrückungen eines Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage nicht für alle Substanzen klein sind gegen die Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Kraft, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt, nicht mehr einfach der Entfernung aus dieser proportional gesetzt werden, sondern befolgt ein komplizierteres Gesetz.

Die Bewegungen des Atoms sind dann nicht mehr einfach elastische Oszillationen; sie können also auch nicht mehr als kreis-

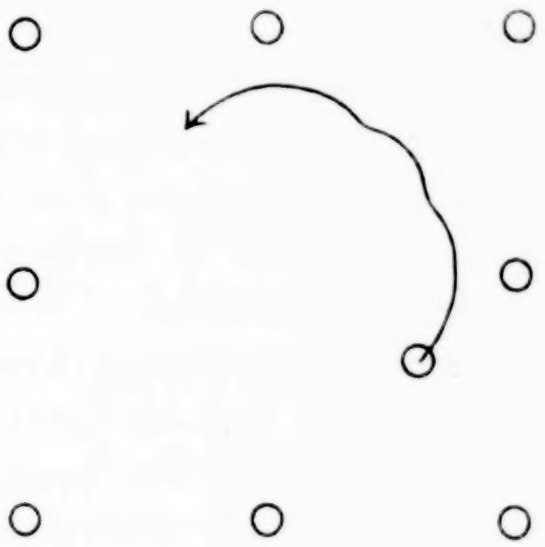


Fig. 2.

förmige angesehen werden. Damit die Bahn eines Atoms eine kreisförmige sein kann, mufste ja angenommen werden, dafs die Verrückungen des Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegenüber seinem Abstand von den Schwerpunkten der Nachbaratome. Ist das nicht der Fall, so macht sich der letzteren Einflufs auf die Gestalt der Bahn störend bemerkbar. Die Bahn ist dann nicht mehr kreisförmig, sondern hat etwa Ausbuchtungen in der Nähe eines Nachbaratoms, ganz ähnlich den gegenseitigen „Störungen“ der Planeten in ihren elliptischen Bahnen, wenn sie einand ernahe kommen, wie, übertrieben grofs gezeichnet, durch Fig. 2 veranschaulicht werden soll. Da gleichzeitig auch die Nachbarn sich bewegen, werden die Bahnen noch unregelmäfsiger. Jedoch ist es vorerst nicht nötig, über die Gestalt der Bahn des Atoms in solchen Fällen etwas Näheres auszusagen. Ohne die früher anzunehmende Regelmäfsigkeit der Bewegungen folgt auch nicht mehr, wie auf S. 365—367 bewiesen, dafs die mit W bezeichnete Arbeit gleich ist der lebendigen Kraft der Atombewegung. Damit ergibt sich auch

für die Atomwärme $A \cdot C_v$ ein anderer Wert als der in Gleichung (7) berechnete; d. h. die betreffende Substanz folgt nicht dem Gesetz von Dulong und Petit. Zwar wird auch in diesen Fällen im allgemeinen noch W gleichzeitig mit der lebendigen Kraft wachsen, aber nicht mehr dieser gleich, und auch nicht mehr ihr proportional, sondern in komplizierterer Weise. Die lebendige Kraft der Atome wird auch jetzt, wie immer, proportional der absoluten Temperatur sein; die Summe von lebendiger Kraft und Arbeit W aber nicht mehr. Daraus folgt, dafs auch die dieser Summe äquivalente Wärmezufuhr, vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, nicht mehr der absoluten Temperatur proportional sein wird; d. h. einer Erwärmung um je einen Grad entspricht bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr dieselbe Wärmezufuhr, oder die spezifische Wärme ist nicht mehr konstant, sondern mit der Temperatur veränderlich. Dafs dies bei festen Elementen, welche dem Gesetz von Dulong und Petit nicht folgen, in der Tat in starkem Mafse der Fall ist, hat zuerst Herr H. F. Weber gefunden.

Überlegt man ferner, unter welchen Umständen die Voraussetzung am wenigsten erfüllt ist, dafs die Verrückungen eines Atoms klein seien gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, so gelangt man zu einer Vermutung, bei welchen Elementen die gröfsten Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze zu erwarten sind.

Jene Annahme wird ceteris paribus zunächst um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Abstände zwischen den Atomen sind. Ein Mafs für diese Abstände bildet der einem Atome innerhalb des betreffenden Körpers zukommende Raum; dieser ist gleich dem der Masseneinheit zukommenden Raume (spezifisches Volumen) multipliziert mit der Masse eines Atoms (Atomgewicht) und wird bekanntlich Atomvolumen genannt. Die drei festen Elemente, welchen die kleinsten Atomvolumina zukommen, siehe Fig. 3, sind Kohlenstoff, Bor, Beryllium; sie zeigen zugleich bei gewöhnlicher Temperatur die gröfsten Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze, wie die Tabelle 2 auf Seite 371 zeigt.

Die Tabelle ist für höhere Atomgewichte nicht fortgesetzt, weil bei ihnen nur noch kleinere Abweichungen vom Gesetz von Dulong und Petit vorkommen; die stärkste ist noch Ag mit 5,8. Bei Elementen mit verschiedenen allotropen Modifikationen sind die kleinsten Werte für die spezifische Wärme eingeführt, worauf ich noch in der II. Abhandlung zurückkommen werde.

Tabelle 2.

Atomwärmen bei mittleren Temperaturen für die festen Elemente mit steigenden Atomgewichten von 7 bis 80:

Li	Be	B kryst.	C Diam.	Na	Mg	Al	Si kryst.	P rot	S rhomb.	K
5.8	3.6	2.8	1.4	6.9	5.7	5.6	4.2	5.7	5.5	7.2

Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As grau	Se kryst.
6.2	5.1	5.4	5.9	5.9	5.8	6.0	5.6	5.8	5.8	6.2	6.6

Zweitens werden unter sonst gleichen Umständen bei derselben Temperatur, also bei gegebener lebendiger Kraft, die Atome um so

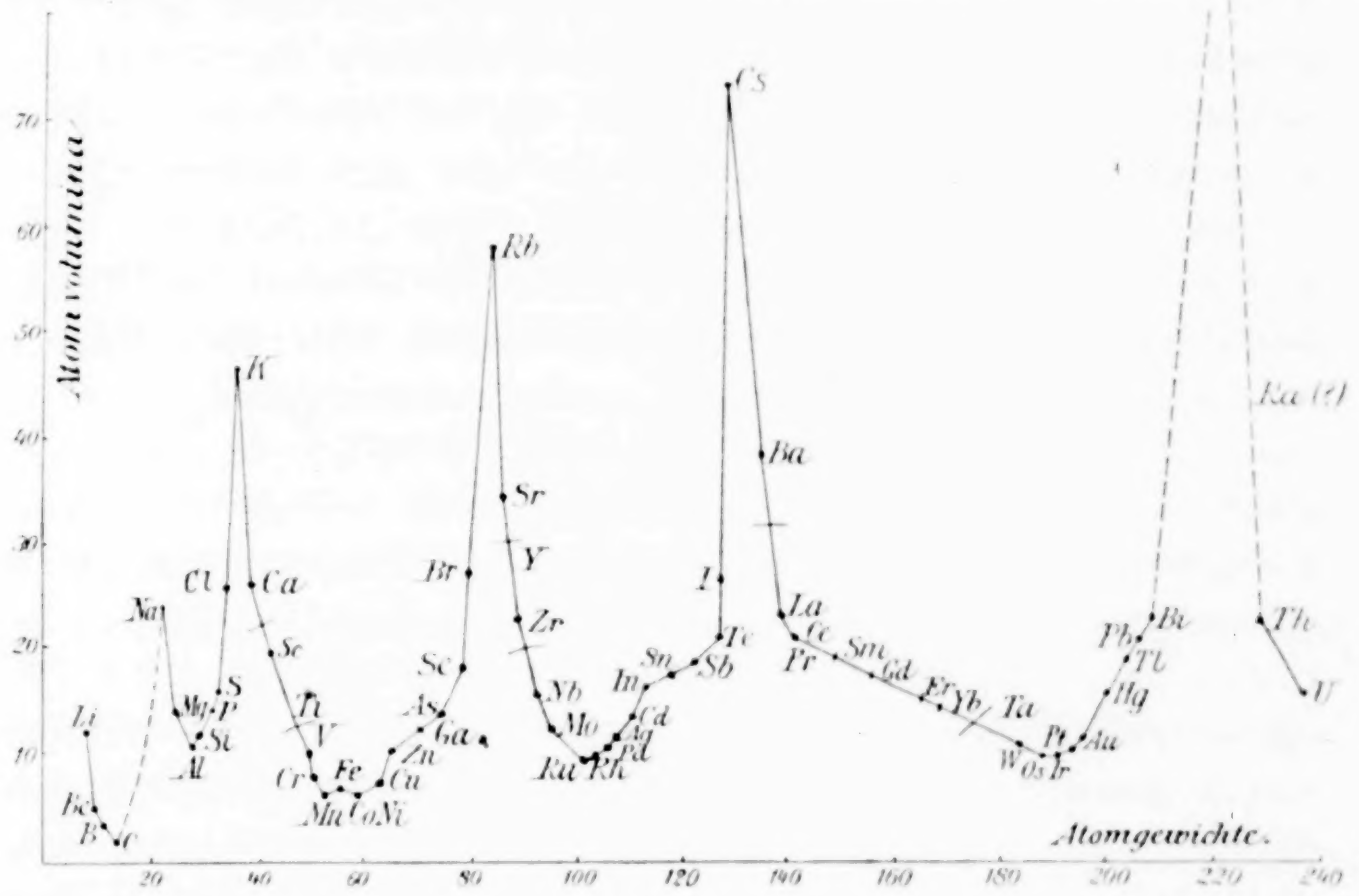


Fig. 3.

gröfsere Geschwindigkeiten annehmen, je kleiner ihre Masse, also das Atomgewicht ist. Um so weiter werden sie sich also auch ceteris paribus infolge der Wärmebewegung von ihrer Gleichgewichtslage entfernen, und um so weniger wird die Voraussetzung der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes erfüllt sein.

Fafst man beide Ursachen zusammen, so ergibt sich, dafs bei dem Zusammentreffen von kleinem Atomvolumen und kleinem Atomgewichte Abweichungen von dem Gesetze von Dulong und Petit am ehesten zu erwarten sind. Dies bestätigt sich, wie die folgenden Er-

örterungen zeigen, vollständig. Ordnet man die festen Elemente nach der Gröfse ihres Atomgewichtes, so fallen und steigen bekanntlich in der so geordneten Reihe die Atomvolumina periodisch, wie Fig. 3 zeigt;[1] für die Elemente mit einem Atomgewichte bis zu 39 (K) siehe Tabelle 2 befolgen nur diejenigen das Gesetz von Dulong und Petit einigermafsen, welche den ersten Maximis des Atomvolumens entsprechen: Lithium, Natrium und Kalium. Bei diesen drei Alkalimetallen wird die Kleinheit des Atomgewichtes in bezug auf ihre Begünstigung der Abweichungen paralysiert durch das sehr grofse Atomvolumen. Zwischen Lithium und Natrium liegen die Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, welche die gröfsten Abweichungen von dem Gesetze von Dulong und Petit zeigen, weil bei ihnen Kleinheit des Atomgewichtes und des Atomvolumens am stärksten zusammentreffen. Kleinere, aber immer noch erhebliche Abweichungen zeigen die zwischen Natrium und Kalium liegenden Elemente Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, die ein nicht gar so kleines Atomvolumen wie Be, B, C haben, das aber auch weniger Einflufs hat wegen des gröfseren Atomgewichtes. Wie Tabelle 2 und Fig. 3 zeigen, macht für Atomgewichte von K = 39 aufwärts den Einflufs des dritten Minimums in dem Atomvolumen sich auch noch in Abweichungen vom Normalwert der Atomwärme geltend, was erst jetzt infolge der fortgeschritten sichereren Bestimmungen der spezifischen Wärmen erkennbar geworden ist; aber infolge der höheren Atomgewichte nur noch sehr abgeschwächt. Vom Atomgewicht 80 aufwärts macht sich bei gewöhnlicher Temperatur der Einflufs des vierten Minimums der Atomvolumina wie oben erwähnt nicht mehr stärker geltend, als dafs Ag die Atomwärme von nur 5.8 aufweist.

Allgemein wird Erwärmung vermutlich den Einflufs kleinen Atomvolumens vermindern dadurch, dafs die sehr kleinen Atomabstände vergröfsert werden; in der Tat fand ja H. F. Weber beim Erhitzen Annäherung der zu kleinen Atomwärmen an den Normalwert. Umgekehrt wird Abkühlung vermutlich durch die Annäherung der Atome die Abweichungen vermehren.

Dies erfährt höchst erfreuliche Bestätigungen durch die sehr schönen Versuche von U. Behn,[2] und zwar sowohl in bezug auf die Abweichungen von der normalen Atomwärme, als auch in bezug auf

[1] Diese Figur ist gegenüber früheren Darstellungen vervollständigt worden von Carl Benedicks, diese Zeitschr. **39** (1904), 46.

[2] U. Behn, *Ann. d. Phys.*, IV. Folge, **1** (1900), 257.

den Schlufs,[1] dafs mit solcher gleichzeitig starke Abhängigkeit von der Temperatur auftreten mufs. Herr Behn findet erstens, dafs die spezifischen Wärmen um so stärker mit fallender Temperatur unter den Normalwert abnehmen, je kleiner das Atomgewicht ist, wenn also Abkühlung und kleines Atomgewicht, die Abweichungen begünstigend, zusammenwirken. (Tafel II seiner Abhandlung.) Infolge dessen hat Pb (= 207) auch bei tiefen Temperaturen von — 186° C. noch die Atomwärme (Tabelle 3 bei Herrn Behn) 6.0; für Atomgewichte = 195 bis 107 bei Pt, Ir, Sb, Sn, Cd, Ag liegt die Atomwärme um 5.4 herum; Pd und Zn (106 bzw. 65.4) haben die Atomwärme 5.2; Cu, Ni, Fe, Al, Mg (64 bis 24) Atomwärme um 4.3; Graphit hat bei diesen tiefen Temperaturen nur noch eine Atomwärme von 0.9. So zeigt sich also der Einflufs kleinen Atomgewichtes in viel stärkerem Mafse als bei gewöhnlicher Temperatur.

Zweitens hat Herr U. Behn folgendes sehr interessante Resultat in bezug auf den Einflufs der Kleinheit des Atomvolumens gefunden. Wie sehr sich dieser in der Nähe des 1., 2. und auch noch 3. Minimums für die periodische Kurve der Atomvolumina bei der Anordnung nach steigenden Atomgewichten geltend macht durch Abweichung vom Normalwert der Atomwärme und durch die von unserer Theorie geforderte gleichzeitige starke Temperaturabhängigkeit, wie sie schon von F. H. Weber für Be, B, C, Si, P, S erkannt wurde, haben wir bereits besprochen. Behn wies nun weiter noch nach, dafs auch für die Elemente mit kleinem Atomvolumen in der allernächsten Nähe des 3., 4., und 5. Minimums der Kurve (Fig. 3) die spezifische Wärme bei Abkühlung in stärkerem Mafse abnimmt, als für die in bezug auf das Atomgewicht benachbarten, welchen aber gröfsere Atomvolumina zukommen (siehe Tafel II und die Figur auf S. 268 bei Herrn Behn); so für Fe, Ni, stärker als für Cu und Zn; für Pd und Ag stärker als für Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt stärker als für Pb. Dieser Unterschied ist so erheblich, dafs folgendes Verhalten resultiert: Bei gewöhnlicher Temperatur haben Fe, Ni entsprechend ihrem etwas kleineren Atomgewicht gröfsere spezifische Wärmen als Cu und Zn; infolge der starken Abnahme bei Abkühlung kehrt sich bis — 186° C. das Verhältnis um; dasselbe gilt für Pd und Ag im Vergleich mit Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt im Vergleich mit Pb. Herr A. Wigand[2] hat diese Behnschen Resultate

[1] Siehe oben S. 369—370.

[2] F. Richarz, Marburger Sitzungsber., November 1905, S. 100. — A. Wigand, Marburger Inauguraldissertation, I. Teil, 1905; *Ann. d. Phys.* **22** (1907), 99; siehe insbesondere die Tafel.

durch die Ergebnisse neuerer Messungen vervollständigt und gezeigt, dafs in bezug auf das vorstehend bezeichnete Verhalten bei gewöhnlicher und bei tiefer Temperatur sich dem Fe und Ni anschliefst Co, zum Teil auch Cr und Mn; dem Sb sich anschliefst Te; dem Ir und Pt teilweise sich anschliefst W; und dem Pb sich anschliefst Bi und teilweise Tl.

So bestätigt sich die Theorie in vielseitigster Weise gerade bei Erklärung der Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1908.

Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander.

Von

Graham Edgar.[1]

Für die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander ist neuerdings von Glasmann[2] eine Methode vorgeschlagen worden, die basiert ist auf die verschiedene Reduktionswirkung von Zink und Magnesium auf die salzsauren Lösungen dieser Säuren. In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[3] ist gezeigt worden, dafs die Einwirkung des Magnesiums unregelmäfsig verläuft und nicht für ein genaues quantitatives Verfahren geeignet ist. Vanadinsäure wird jedoch durch eine Säule von amalgamiertem Zink zu Dioxyd reduziert, und kann durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden, wenn die Vorlage mit einer Lösung von Ferrialaun beschickt ist, wodurch die Oxydationswirkung der Luft verhindert wird.[4] Dafs Molybdänsäure unter denselben Bedingungen zu Mo_2O_3 reduziert wird, hat Dudley[5] und unabhängig von ihm Randall[6] gezeigt. Da nun einerseits Vanadinsäure durch Schwefeldioxyd leicht zu Tetroxyd reduziert wird, während andererseits Molybdänsäure unter geeigneten Bedingungen der Azidität und Konzentration keine Reduktion erfährt, so liegt der Gedanke nahe, diese zwei verschiedenen Reaktionen für die Bestimmung der beiden Säuren nebeneinander zu verwenden. Zur Feststellung der Bedingungen, unter denen Molybdänsäure von Schwefeldioxyd nicht angegriffen wird, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen Lösungen von Molybdänsäure verschiedener Konzentrationen, die mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure angesäuert waren, in der Siedehitze verschieden lange Zeit mit Schwefeldioxyd behandelt

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 600.

[3] Gooch und Edgar, *Am. Journ. Sc.* **25**, 233. — *Z. anorg. Chem.* **58**, 39.

[4] Gooch und Edgar, l. c.

[5] Nicht veröffentlichte Privatmitteilung von Prof. Henry Fay.

[6] *Am. Journ. Sc.* 24. Okt. 1907.

wurden. Den Überschufs des letzteren entfernte man durch Kochen der Lösung unter Einleitung von Kohlendioxyd und den Reduktionsgrad bestimmte man durch Titration mit etwa $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat. Den Gehalt der Molybdänsäurelösung bestimmte man nach dem Verfahren von RANDALL[1] und durch Verdampfen eines Teiles zur Trockne und Erhitzen auf niedere Rotglut. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Volumen der Lösg. ccm	MoO_3 g	H_2SO_4 $d = 1.84$ ccm	Behandlungsdauer mit SO_2, Min.	$KMnO_4$, 0.1004-norm. ccm	Farbe der Lösung
25.0	0.200	schwach sauer	10	0.15	hellblau
35.0	0.200	0.5	10	0.05	schwachblau
50.0	0.200	1.0	10	0.0	farblos
75.0	0.200	2.0	10	0.0	„
50.0	0.200	2.0	30	0.0	„
25.0	0.200	5.0	10	0.0	„
25.0	0.400	5.0	10	0.0	„
50.0	0.400	5.0	10	0.0	„
50.0	0.400	10.0	10	0.0	„
50.0	0.400	15.0	10	0.0	„

Es zeigt sich, dafs, wenn die Konzentration nicht gröfser als 0.2 g MoO_3 in 50 ccm Lösung, und die Azidität nicht geringer als 1 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) in demselben Volumen ist, die Molybdänsäure nicht reduziert wird, und dafs auch bei einer Konzentration von 0.4 g in 25 ccm keine Reduktion eintritt, wenn die Azidität auf 5 ccm Schwefelsäure erhöht wird.

Es kam dann eine Reihe von Versuchen zur Ausführung, bei denen Lösungen mit Vanadin- und Molybdänsäure auf 75 ccm verdünnt, mit 2—3 ccm starker Schwefelsäure angesäuert und in der Siedehitze einige Minuten mit Schwefeldioxyd behandelt wurden, bis die klare Blaufärbung vollständige Reduktion der Vanadinsäure zu Tetroxyd anzeigte. Durch Kochen und Einleiten eines Kohlendioxydstromes wurden die letzten Spuren von Schwefeldioxyd entfernt. Die Titration erfolgte dann durch etwa $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat und die Vanadinsäure wurde berechnet nach der Formel:

$$5\,V_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,V_2O_5 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

[1] l. c.

Sodann wurden 100 ccm heifses Wasser, 125 ccm 2.5%ige Schwefelsäure, hierauf die Lösung und sodann wieder 100 ccm Schwefelsäure und 200 ccm heifses Wasser langsam durch die Säule von amalgamiertem Zink im Jonesreduktor gegossen; die Vorlage enthielt eine Lösung von Eisenalaun. Die heifse Lösung titrierte man mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat, wobei zur Entfärbung des Ferrisalzes etwas Phosphorsäure zugesetzt wurde.

Tabelle 2.

Ferrialaun 10 % ccm	Sirup. Phosphorsäure, ccm	0.1052-n. $KMnO_4$ ccm (1. Titration)	0.1052-n. $KMnO_4$ ccm (2. Titration)	V_2O_5, angew. als $NaVO_3$ g	MoO_3, angew. als $(NH_4)_2MoO_4$ g	V_2O_5 gef. g	MoO_3 gef. g	Fehler im V_2O_5 g	Fehler im MoO_3 g
50	8	11.95	74.15	0.1144	0.1930	0.1146	0.1934	+0.0002	+0.0004
50	8	11.95	74.00	0.1144	0.1930	0.1146	0.1926	+0.0002	−0.0004
50	8	11.94	74.20	0.1144	0.1930	0.1145	0.1936	+0.0001	+0.0006
25	4	5.97	37.10	0.0572	0.0965	0.0572	0.0965	0.0000	0.0000
25	4	5.97	37.05	0.0572	0.0965	0.0572	0.0962	0.0000	−0.0003
25	4	5.98	37.12	0.0572	0.0965	0.0573	0.0963	+0.0001	−0.0002
35	6	11.95	55.0	0.1144	0.0965	0.1146	0.0967	+0.0002	+0.0002
35	6	11.95	55.0	0.1144	0.0965	0.1146	0.0967	+0.0002	+0.0002
35	6	11.96	54.86	0.1144	0.0965	0.1147	0.0958	+0.0003	−0.0007
65	10	17.92	92.0	0.1716	0.1930	0.1719	0.1931	+0.0003	+0.0001
65	10	17.94	92.05	0.1716	0.1930	0.1720	0.1931	+0.0004	+0.0001
65	10	17.92	92.02	0.1716	0.1930	0.1719	0.1932	+0.0003	+0.0002

Da die Reduktion der Vanadinsäure in diesem Falle bis zu VO_2 geht, so zieht man zur Berechnung der Molybdänsäure die mit 3 multiplizierte Anzahl der bei der ersten Titration verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat von der hier verbrauchten Menge ab; die Differenz ist die Anzahl Kubikzentimeter, die zur Oxydation von Mo_2O_3 zu MoO_3 verbraucht sind. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate zeigen, dafs Molybdänsäure und Vanadinsäure nebeneinander nach dem angegebenen Verfahren leicht und sicher bestimmt werden können. — Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Professor F. A. Gooch für seine Unterstützung und die freundlichen Ratschläge bei dieser Untersuchung seinen Dank aussprechen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titanosulfat.

Von

H. D. Newton.[1]

Knecht[2] hat zuerst auf die Anwendung des Titansesquioxyds und seiner Salze bei volumetrischen Operationen hingewiesen, wo ein schnell wirkendes starkes Reduktionsmittel erforderlich ist. Etwas später veröffentlichte derselbe Autor gemeinsam mit E. Hibbert[3] ein Verfahren zur direkten Titration von Ferrichlorid mit einer Normallösung von Titanochlorid unter Anwendung von Kaliumrhodanid als Indicator; die Reduktion zwischen den beiden Salzen findet nach der folgenden Gleichung statt:

$$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4.$$

Nach diesen Autoren gibt diese Methode mit grofser Schnelligkeit ausgezeichnete Resultate. Die einzige erforderliche Vorsichtsmafsregel ist, dafs die Titanochloridlösung, die natürlich gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist, nach dem Auskochen in Gegenwart von Marmor zur Entfernung gelösten Sauerstoffes dauernd unter Wasserstoffdruck gehalten werden mufs.

Es hat sich jedoch gezeigt, dafs selbst unter diesen Umständen der Gehalt der Lösung sich allmählich ändert, und von Zeit zu Zeit durch bekannte Mengen von Ferrieisen geprüft werden mufs.

Die vorliegende Untersuchung war zu dem Zwecke unternommen, die bekannte und genaue Titrationsmethode mit Kaliumpermanganat auf die Bestimmung von Ferrosalzen anzuwenden, nachdem die Re-

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 166—169.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1549.

duktion nach dem ausgezeichneten und schnellen Verfahren von KNECHT durch Titanosalze erfolgt ist.

In einer früheren Mitteilung[1] ist gezeigt worden, dafs Wismutoxyd Titansulfat vollständig oxydiert, jedoch keinen merklichen Einflufs auf Ferrosalze ausübt. Demnach sollte bei dieser Untersuchung das Eisen durch Titanosulfat reduziert, der Überschufs des letzteren durch Wismutoxyd oxydiert und das verbleibende Ferrosalz durch Permanganat titriert werden.

Eine Lösung von Titanosulfat geeigneter Konzentration wurde hergestellt durch Mischen von 20 g käuflicher Titansäure (in 2 Teilen) mit dem dreifachen Gewicht von Natrium-Kaliumcarbonat und Schmelzen im Platintiegel, bis die ganze Titansäure in lösliche Alkalititanate verwandelt war. Die auf diese Weise erhaltene Schmelze wurde nach dem Pulvern in einer Platinschale mit heifser konzentrierter Schwefelsäure, welche schnelle Lösung bewirkte, behandelt, die Lösung abgekühlt, etwas verdünnt und filtriert. Diese konzentrierte Lösung reduzierte man vollständig mit Zink und filtrierte sie, während etwas Zink in der Flasche blieb, schnell durch einen Platinkonus in etwa 2 Liter frisch destilliertes Wasser, die sich in einem kleinen Behälter befanden, der in der von KNECHT und HIBBERT[2] angegebenen Weise mit Bürette und Wasserstoffentwickler verbunden war.

Eine Lösung von Ferrisulfat wurde hergestellt durch Behandlung von Ferro-Ammoniumsulfat mit Oxalsäure, Trocknen und Glühen des erhaltenen Ferrooxalats, Auflösen des Ferrioxyds in konzentrierter Salzsäure und Umwandlung des Chlorids in Sulfat durch Digestion mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach Verdünnen und Filtration brachte man die Lösung auf ein bekanntes Volumen und stellte ihren Gehalt in der Weise fest, dafs man aus einer Bürette in Kolben von 50 ccm Inhalt bestimmte Mengen einfliefsen liefs, diese mit einer bestimmten Menge von Zink mit bekanntem Eisengehalt reduzierte, abkühlte, in 1 Liter kaltes destilliertes Wasser eingofs und sofort mit $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat titrierte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate enthalten, die man erhielt durch Reduktion sorgfältig abgemessener Mengen der Ferrisulfatlösung durch Zusatz eines Überschusses von Titansulfaten in der Kälte, Zerstörung dieses Überschusses durch Behandlung mit

[1] *Am. Journ. Sci.* **23**, 365.

[2] l. c.

etwas Wismutoxyd, Abfiltrieren des überschüssigen Wismutoxyds und des reduzierten Wismuts und Titrieren der in etwa 1 Liter kaltem destilliertem Wasser aufgefangenen Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat.

Tabelle.

$Fe_2(SO_4)_3$ ccm	$KMnO_4$ ccm	Angew. Fe_2O_3 g	Gef. Fe_2O_3 g	Fehler g
20	13.46	0.1063	0.1064	+0.0001
20	13.42	0.1063	0.1060	−0.0003
20	13.44	0.1063	0.1062	−0.0001
20	13.44	0.1063	0.1062	−0.0001
20	13.41	0.1063	0.1060	−0.0003
30	20.18	0.1594	0.1594	0.0000
30	20.20	0.1594	0.1596	+0.0002
30	20.20	0.1594	0.1596	+0.0002
30	20.22	0.1594	0.1598	+0.0004
30	20.19	0.1094	0.1595	+0.0001
40	26.92	0.2127	0.2127	0.0000
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002
40	26.93	0.2127	0.2128	+0.0001
40	26.90	0.2127	0.2125	−0.0002

Bei späteren Versuchen fand man, dafs das Wismutoxyd das Titansesquioxyd nicht oxydierte, wenn merkliche Mengen von Salzsäure sich in der Lösung befanden. Deswegen ist es ratsam, wenn die ursprüngliche Lösung mit Salzsäure hergestellt ist, zur Trockne einzudampfen und das Chlorid durch Schwefelsäure in Sulfat zu verwandeln. Bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich eine weifse Paste von basischem Ferrisulfat, die beim Verdünnen mit Wasser und Erwärmen schnell in Lösung geht. Da Titanosulfat, welches in der angegebenen Weise hergestellt wird, immer etwas Eisen enthält, so ist es notwendig, hierfür eine Korrektion anzubringen, indem man eine bestimmte Menge der Lösung mit Wismutoxyd behandelt und die filtrierte Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. Diese Korrektion sollte sich auf nicht mehr wie 0.1 ccm belaufen, wenn man mit 0.3 g Ferrioxyd arbeitet.

Befolgt man diese einfache Vorsichtsmafsregel, so kann man Ferrieisen schnell und genau durch Reduktion mit Titanosulfat und darauffolgende Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle.[1]

Von

George Mc Phail Smith.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Die festen krystallisierten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle werden einstimmig als bestimmte chemische Verbindungen der betreffenden Metalle mit Quecksilber betrachtet, und zwar, zum Teil durch weit verschiedene Methoden, welche aber im grofsen und ganzen miteinander verhältnismäfsig gut übereinstimmen, sind u. a. folgende Formeln ermittelt worden:[2] $CsHg_6$, $CsHg_4$, $CsHg_2$; $RbHg_6$; KHg_6, KHg_4, KHg_2; $NaHg_6$, $NaHg_4$, $NaHg_2$, $NaHg$, Na_3Hg; $LiHg_5$, $LiHg_3$, $LiHg$, Li_3Hg; $BaHg_{12}$, $BaHg$; $SrHg_{12}$, $SrHg_6$, $SrHg$; $CaHg_5$. Auch sei erwähnt die Verbindung $TlHg_2$.[3]

Infolge von Untersuchungen durch Ramsay, Tammann, G. Meyer u. a. werden dagegen die entsprechenden flüssigen Amalgame gewöhnlich als Quecksilberauflösungen der betreffenden Metalle im einatomigen Zustande betrachtet.[4] Beim ersten Anblick erscheint

[1] Vergl. G. Mc P. Smith, *Journ. Phys. Chem.* **8** (1904), 208; **9** (1905), 13; *Amer. Chem. Journ.* **36** (1906), 124; **37** (1907), 506; **38** (1907), 671.

[2] M. Berthelot, *Ann. chim. phys.* **18** (1879), 433. — N. S. Kurnakow, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — W. Kerp und W. Böttger, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 1. — J. Scheürger, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 425. — A. N. Guntz u. J. Ferée, *Compt. rend.* **131** (1900), 182. — E. Maey, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 119; **38** (1901), 292. — N. S. Kurnakow und N. Puschin, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 86. — A. Schüller, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 385. — A. N. Guntz und G. Roederer, *Bull. Soc. Chim.* **35** (1906), 494. — N. S. Kurnakow und J. G. Żukowsky, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 416.

[3] Kurnakow und Puschin, l. c.

[4] W. Ramsay, *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 521. — Heycock u. Neville, *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 666; **57** (1890), 376. — G. Tammann, *Zeitschr.*

diese Ansicht um so mehr wahrscheinlich, weil sie sich mit unseren Kenntnissen der Metalle im Gaszustande in gutem Einklange befindet. Nach dieser vorherrschenden Ansicht wird aber stillschweigend angenommen, dafs sich der Regel nach die Metalle als solche in anderen Metallen auflösen.[1] Dies braucht aber nicht der Fall zu sein. Unter den festen Legierungen treffen wir die beiden Klassen, chemische Verbindungen und mechanische Mischungen, — es scheint nicht unwahrscheinlich, dafs auch die flüssigen Legierungen diese beiden Klassen umschliefsen könnten.

Im Jahre 1889 nämlich führte Ramsay[2] beim Siedepunkte des Quecksilbers mit verschiedenen verdünnten Metallösungen in Quecksilber eine Reihe Dampfdruckbestimmungen aus, und zwar be-

Tabelle 1.

Metalle	Gewicht Metall in 100 g Hg $^1/_2\,s$	Anzahl Atome in 100 At. Hg n	Dampfdruck des Hg p	Dampfdruckverminderung $p - p_1$	Molekulargewicht $\frac{s \cdot p}{p - p_1}$	Atomgewicht
Li	0.05973	1.70	763.6	12.9	7.08	7.03
Na	0.0986	0.86	736.4	6.7	21.6	23.05
Na	0.21516	1.87	766.8	17.9	18.4	23.05
K	0.3032	1.55	752.8	15.6	29.1	39.15
K	1.0285	5.26	742.5	49.6	30.8	39.15
Ba	0.61445	0.90	762.0	12.3	76.1	137.4
Mg	0.58541	4.82	749.8	40.6	21.6	24.36
Zn	1.0319	3.16	755.4	23.6	66.0	65.4
Cd	1.9596	3.51	740.0	27.4	105.8	112.4
Tl	1.6942	1.66	745.6	13.3	190.0	204.4
Sn	1.1552	1.94	754.1	14.7	118.5	119.0
Pb	2.0616	2.00	762.1	15.4	204.0	206.9

phys. Chem. **3** (1889), 441. — G. Meyer, *Zeitschr. phys. Chem.* **7** (1891), 447. — W. Krrp, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 286 f. — A. Schoeller, *Z. f. Elektrochem.* **5** (1898), 259. — H. Erdmann, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 404. — Rich und Travers, *Journ. Chem. Soc.* **89** (1906), 872. — M. von Wogau, *Ann. der Physik* **23** (1907), 345. — Ostwald, „Lehrbuch" I, S. 737. 767; II, S. 859. 862 (1903). — Abegg, „Handbuch der anorgan. Chemie". — Haber und Sack *Z. f. Elektrochem.* **8** (1902), 245, sprechen aber die Überzeugung aus, dafs die verdünnten Natriumamalgame bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Hg_6Na und Hg_5Na in Quecksilber sind.

[1] Heycock und Neville, l. c. **55**, 671, nehmen sogar an, dafs beim Zusatze von Na zu Hg eine Verbindung entstehe, die bei weiterem Na-Zusatze dissoziiere, indem das Hg in freier einatomiger Form in die Lösung übergehe.

[2] l. c.

obachtete er in jedem Falle eine Dampfdruckverminderung, welche infolge der Gegenwart des gelösten Metalles entstanden war. Hieraus berechnete er die Molekulargewichte der betreffenden Metalle, wie in vorstehender abgekürzter Tabelle gegeben wird.[1]

Hier stimmen für die meisten Metalle die beobachteten Molekulargewichte mit den Atomgewichten sehr gut überein. Die Dampfdruckverminderung bzw. Gefrierpunkterniedrigung ist aber der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Anzahl Molekeln der gelösten Substanzen proportional; diese Anzahl würde praktisch dieselbe bleiben, ob sich in einer bestimmten, sehr grofsen Menge Lösungsmittel eine bestimmte, relativ sehr viel kleinere Menge Substanz entweder in Form freier Atome oder in Form einer nur ein Atom der gelösten Substanzen im Molekül enthaltenden Verbindung auflöste. Um dies ersichtlich zu machen, wurde folgende Tabelle für mehr oder weniger gut bekannte Verbindungen der Metalle mit Quecksilber berechnet.[2]

Tabelle 2.

Verbindung	Gewicht $MeHg_n$ in 100 g Hg m	Anzahl Mol. in 100 Atom. Hg n	p	$p-p_1$	$\frac{2\,m\cdot p}{p-p_1}$	Molekul.-Gewicht
LiHg	1.7896	1.73	763.6	12.9	211.8	207.03
$NaHg_8$	5.5149	0.90	736.4	6.7	1212.0	1223.05
$NaHg_6$	12.859	2.10	766.8	17.9	1101.5	1223.05
KHg_6	10.580	1.70	752.8	15.6	1021.1	1239.15
KHg_6	47.642	7.68	742.5	49.6	1426.4	1239.15
KHg_4	27.910	6.65	742.5	49.6	835.6	839.15
KHg_2	12.891	5.87	742.5	49.6	385.9	439.15
$BaHg_{12}$	12.711	1.00	762.0	12.3	1575.0	2537.4
$TlHg_2$	5.1866	1.71	745.6	13.3	581.5	604.1

[1] In seiner Tabelle benutzte Ramsay das Prozent P des gelösten Metalles, anstatt die in 100 g Hg aufgelöste Menge desselben. Aus P in Ramsays Tabelle sind die Gröfsen $^1/_2\,s$ berechnet worden. Die Molekulargewichte in Tabelle 1 sind den von Ramsay aus P berechneten praktisch identisch.

[2] Diese Tabelle wurde aus Tabelle 1 in der Weise berechnet, dafs man

$$m = \frac{\frac{^1/_2\,s\cdot\text{Mol.-Gew. } MeHg_n}{\text{Atomgew. Me}}\cdot 100}{100-\left[\frac{^1/_2\,s\cdot\text{Mol.-Gew. } MeHg_n}{\text{Atomgew. Me}}-{}^1/_2\,s\right]}$$ setzte.

Beim Vergleichen der Tabellen 1 und 2 ersieht man leicht, dafs die in Tabelle 2 gefundenen Gröfsen ebensogut mit den Theoretischen stimmen, wie dies in Tabelle 1 der Fall ist. Für $NaHg_6$ und KHg_6 bzw. KHg_4 stimmen sogar die in Tabelle 2 gefundenen Gröfsen noch viel besser.

In einer Serie ähnlicher Messungen, bediente sich TAMMANN[1] der kryoskopischen Methode. Auch HEYCOCK und NEVILLE[1] haben umfangreiche kryoskopische Messungen ausgeführt, z. B. für Metalllösungen in Natrium. Hier gilt dasselbe wie oben gesagt, nur sind in letzterem Fall die etwa existierenden Verbindungen von dem Typus Me_mNa_n, wo gewöhnlich $m = 1$ ist.

Endlich wurde die Annahme, dafs sich diese Metalle ineinander im freien, einatomigen Zustande auflösen, scheinbar durch die elektrometrischen Messungen von G. MEYER[1] weiter bestätigt. Durch HABER[2] ist aber gezeigt worden, dafs die MEYERschen Messungen nur lehren, dafs entweder Einatomigkeit oder Metallquecksilberverbindungen der Form $MeHg_n$ vorliegen.

Die Annahme, dafs in deren Hg-Lösungen die Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in Form freier Atome vorliegen, ist also nicht ohne weiteres berechtigt.

Die elektromotorische Reihe der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle läuft: +Cs, Rb, K, Na, Li; Ba, Sr, Ca, Mg —. Wären nun diese Metalle in Form freier Atome in verdünnten Quecksilberlösungen vorhanden, so würden unseren Erwartungen nach die Lösungstensionen der in äquimolaren Verhältnissen gelösten Metalle in ähnlicher Weise unter Beibehalten obiger Reihenfolge beeinflufst; die Beständigkeit der Amalgame würde stetig von Cs bis Mg zunehmen. Aus einer früheren Arbeit über die gegenseitige Ersetzbarkeit der Metalle in wässerigen Lösungen[3] ist aber ersichtlich, dafs die Amalgame nicht in derselben Reihenfolge elektropositiv sind, wie die Metalle selber; und zwar scheint das Magnesiumamalgam das elektropositivste zu sein. Auch wurde gefunden, dafs, während z. B. Bariumamalgam Kalium bzw. Natrium aus ihren Chlorid- oder Sulfatlösungen nur mit gröfster Schwierigkeit verdrängt, jene Metalle aus denselben Lösungen durch Strontiumamalgam relativ leicht abgeschieden werden. Dasselbe Verhalten zeigten Strontium- und Calciumamalgam in ihrer Einwirkung auf Lithiumsalzlösungen. Diese

[1] l. c.
[2] F. HABER, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 399.
[3] G. Mc P. SMITH, *Amer. Chem. Journ.* **37** (1907), 506.

Amalgame scheinen also in der Reihenfolge: Ca, Sr, Ba —, d. h. mit zunehmenden Atomgewichten, abnehmend elektropositiv zu sein. In ähnlicher Weise wurde aber im Falle der gewöhnlichen Alkalimetalle gefunden, dafs deren Amalgame in der Reihenfolge Li, K, Na abnehmend elektropositiv sind.

Unter den Alkalimetallen verhält sich aber das Natrium in vielen Hinsichten mehr oder weniger selbständig, und aus diesem Grunde erschien es der Mühe wert, auch Rubidium und Cäsium in die Untersuchung einzubeziehen. Dies erschien um so notwendiger, weil an anderer Stelle[1] angegeben wird, „dafs das aus Cäsiumchlorid durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Cäsiumamalgam sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam oxydiert, dafs es das Wasser sehr leicht zersetzt und dafs es sich gegen Kalium- und selbst gegen Rubidiumamalgam elektropositiv verhält; dafs das Cäsium daher das elektropositivste aller Metalle ist". Diese Angaben entstehen, zum Teil wenigstens, aus der falschen Annahme, dafs in Quecksilberlösung diese Metalle im freien, einatomigen Zustande vorliegen.[2] Da aber K, Rb und Cs eine Triade bilden, deren Stelle in der ersten Gruppe des periodischen Systems derjenigen von Ca, Sr und Ba in der zweiten genau entspricht, so erschien es wahrscheinlich, dafs die Beständigkeit der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamalgame mit den Atomgewichten der Alkalimetalle auch zunehmen würde. Dafs dies wirklich der Fall ist, wird im folgenden gezeigt.

Experimenteller Teil.

I. Die relative Beständigkeit der Amalgame von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Durch Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen mit Hg-Kathoden, und darauffolgender Verdünnung mit Quecksilber, wurden äquimolare flüssige Amalgame von Kalium, Rubidium und Cäsium dargestellt. Diese wurden der Einwirkung von Luft, 0.025-norm. Salzsäure bzw. konzentriertem wässerigem Ammoniak, und endlich der Einwirkung von drei äquivalenten, aus äquimolaren Mengen NaCl und KCl, NaCl und RbCl bzw. NaCl und CsCl bestehenden Lösungen, ausgesetzt. Aus ihrem Verhalten unter diesen

[1] H. Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chem. (1902), S. 508.

[2] H. Erdmann, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 404.

Bedingungen konnten über die relative Beständigkeit der Amalgame Schlüsse gezogen werden. Allein, durch Einwirkung von Luft treten bei diesen Amalgamen verwickeltere Erscheinungen[1] — Bildung von Superoxyden, die sich mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Wärmeentwickelung und gleichzeitiger Bildung von Sauerstoff und Hydroperoxyd stürmisch zersetzen — auf, deren Untersuchung später eingehend aufgenommen wird.

A. Die Einwirkung von 0.025-norm. Salzsäure.

Bei diesen Versuchen, welche in einem grofsen (4 l enthaltenden) Becherglase gleichzeitig bei 21° mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamalgam ausgeführt wurden, wurden die Amalgame in Portionen von 25.6 g bzw. 25.5 g und 25.3 g in kleinen mit umgekehrten Trichtern bedeckten Uhrgläsern in 3.5 l 0.025-norm. Salzsäure gebracht. Die ganz kurzen Trichterröhren mündeten in umgekehrten, mit 0.025-norm. Salzsäure gefüllten Eudiometerröhren, die in Klammern befestigt waren. Die Uhrgläser und Trichter, welche in der Mitte der Flüssigkeit auf einem Porzellanteller aufgestellt waren, wurden durch Glasdreiecken aufgehalten, um die Flüssigkeit frei zirkulieren zu lassen. Die Resultate, welche in folgender Tabelle angeführt werden, zeigen, dafs die flüssigen

Tabelle 3.

Minuten	Kaliumamalgam		Rubidiumamalgam		Cäsiumamalgam	
	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt					
60	9.0		8.5		6.7	
75	11.7	$d = 2.7$	10.5	$d = 2.0$	8.25	$d = 1.55$
90	14.5	$d = 2.8$	12.4	$d = 1.9$	9.7	$d = 1.45$
105	17.3	$d = 2.8$	14.5	$d = 2.1$	11.2	$d = 1.5$
120	20.3	$d = 3.0$	16.5	$d = 2.0$	12.8	$d = 1.6$
135	(20.4)		18.9	$d = 2.4$	14.35	$d = 1.55$
150			(19.2)		15.8	$d = 1.45$
165					17.35	$d = 1.55$
180					18.85	$d = 1.5$
195					20.25	$d = 1.4$
Endvolumina trockener Wasserstoff auf 0° und 760 mm reduziert.[2]						
	17.24		16.38		17.16	

[1] Vergl. E. Rengade, „Wasserfreie Oxyde der Alkalimetalle", *Ann. Chim. Phys.* [8] **11** (1907), 348—432.

[2] Die bei 22° und 731 mm beobachteten Volumina feuchten Wasserstoffs betrugen 19.9 ccm resp. 18.9 ccm und 19.8 ccm.

Amalgame Wasserstoff mit abnehmender Geschwindigkeit in der Reihenfolge K, Rb, Cs entwickeln.[1]

B. Die Einwirkung von wässerigem Ammoniak.

Bei diesen Versuchen wurden je 2 ccm der verschiedenen Amalgame mit 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.90) in kalibrierten Reagenzröhrchen versetzt. Die lose gestöpselten Röhrchen wurden dann mit gröfseren, umgekehrten Röhrchen umgegeben, um die Absorption von sauren Dämpfen zu vermeiden, und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Je nachdem Alkalimetall durch $NH_4^{\cdot}$ des in der Lösung in geringer Menge vorhandenen NH_4OH ersetzt wurde, blähten sich infolge der Zersetzung des entstandenen NH_4-Amalgams die Amalgame auf. Die sich am schnellsten aufblähenden Amalgame waren diejenigen, welche $NH_4^{\cdot}$ am schnellsten aus der Lösung verdrängten; sie sind also am wenigsten beständig. Wiederum treffen wir die Amalgame reaktionsfähig in der abnehmenden Reihenfolge K, Rb, Cs.

Tabelle 4.

Zeit in Stunden	0	22	46	68	75	93	116	166	178	195	210
Volum des 0.28 % K-Amalgams	2 ccm	5.4	8.0	8.2	8.2	8.0	6.1	2.0			
Volum des 0.61 % Rb-Amalgams	2 ccm	4.9	6.4	7.8	8.1	8.5	7.3	2.0			
Volum des 0.98 % Cs-Amalgams	2 ccm	4.0	5.5	7.1	7.6	8.7	10.3	10.0	9.0	4.0	2.0

C. Die Einwirkung äquivalenter, äquimolare Mengen NaCl und KCl, NaCl und RbCl bzw. NaCl und CsCl enthaltender Lösungen auf flüssigem Na- bzw. K-, Rb- und Cs-Amalgam.

Bei Ausführung dieser Versuche wurde jedes Amalgam der drei Paare Na und K, Na und Rb bzw. Na und Cs, mit der entsprechen-

[1] Hervorzuheben ist, dafs die Gegenwart von auch nur Spuren gewisser Verunreinigungen (namentlich Eisen oder Aluminium) im Wasser einen ansehnlich beschleunigenden Einflufs auf der Wasserstoffentwickelung ausüben. (Vergl. G. Mc P. Smith, *Amer. Chem. Journ.* **38** (1907), 677). Die oben besprochene Lösung wurde aus zweimal destilliertem Wasser und reiner Salzsäure dargestellt; beim Verdunsten von 100 ccm der Flüssigkeit blieb kein wäg- oder sichtbarer Rückstand zurück.

den Lösung behandelt, und in jedem Falle wurde ein Gleichgewicht erzielt.[1] Das folgende Verfahren wurde benutzt:

Nachdem die betreffende Lösung und Amalgam in ein 250 ccm-Becherglas zusammengebracht waren, wurden noch vier je 100 ccm destillierten Wassers enthaltende Bechergläser in einer Reihe gestellt; das die Mischung enthaltende Becherglas wurde häufig geschüttelt, und nach einer bestimmten Zeit wurde die Lösung abgegossen. Das Amalgam wurde nun durch Dekantieren sofort einmal gewaschen; dann wurde es in Becherglas Nr. 2 gegossen, das Waschwasser wurde schnell dekantiert, das Amalgam in Becherglas Nr. 3 gegossen, uud so fort, bis es endlich in Becherglas Nr. 5 gekommen war. Das Waschwasser wurde auch hier noch dekantiert, worauf das Amalgam durch verdünnte Salzsäure zersetzt wurde. Das saure Extrakt wurde darauf analysiert. Nach diesem Verfahren war das Waschen sehr rasch und gründlich, und dabei wurde die Zusammensetzung der Amalgame nicht wesentlich verändert.

1. Kalium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen von 11.70 g und 14.92 g KAHLBAUMS NaCl, resp. KCl in Wasser, und darauffolgender Verdünnung auf 100 ccm, dargestellt.

a) 50 g Kaliumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 50 ccm der erwähnten Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äufserst schwach entwickelt.

Das resultierende Amalgam ergab: $KCl + NaCl = 0.3299$ g; $K_2PtCl_6 = 0.3173$ g ($\doteq$ 0.0509 g K bzw. 0.0918 g Na). Nach Anzahl der Atome, K : Na = 24.61 : 75.39.

Ein früherer Versuch[2] ergab das Atomverhältnis, K : Na = 24.30 : 75.70.

b) 50 g Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 50 ccm derselben Lösung behandelt. Die Wasserstoffentwickelung war äufserst schwach.

Das resultierende Amalgam ergab: $KCl + NaCl = 0.3166$ g; $K_2PtCl_6 = 0.2846$ g ($\doteq$ 0.0456 g K bzw. 0.0904 g Na). Nach Anzahl der Atome, K : Na = 22.90 : 77.10.

[1] Des grofsen Hg-Überschusses wegen waren solche Verbindungen wie JÄNECKES $NaKHg_2$, *Zeitschr. phys. Chem.* **57** (1907), 507, wahrscheinlich ausgeschlossen.

[2] l. c. **37**, 517.

Ein früherer Versuch[1] ergab das Atomverhältnis, K : Na = 22.93 : 77.07.

2. Rubidium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen von 11.70 g Kahlbaums NaCl und 24.20 g gereinigtes RbCl[2] in Wasser und darauffolgender Verdünnung auf 100 ccm dargestellt.

a) 50 g 0.62%iges Rubidiumamalgam wurden 30 Minuten bei 23° mit 25 ccm der erwähnten Lösung behandelt. Die Wasserstoffentwickelung war äufserst schwach.

Das resultierende Amalgam ergab: RbCl + NaCl = 0.2543 g; Rb_2PtCl_6 = 0.2666 g (≙ 0.0788 g Rb bzw. 0.0563 g Na). Nach Anzahl der Atome, Rb : Na = 27.39 : 72.60.

b) 57 g 0.167%iges Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 23° mit 25 ccm derselben Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äufserst schwach entwickelt.[3]

Das resultierende Amalgam ergab: RbCl + NaCl = 0.2632 g; Rb_2PtCl_6 = 0.2677 g (≙ 0.0791 g Rb bzw. 0.0566 g Na). Nach Anzahl der Atome, Rb : Na = 26.35 : 73.64.

3. Cäsium und Natrium.

Die benutzte Lösung wurde durch Auflösen einer Mischung von 5.85 g NaCl und 16.84 g CsCl (beide von Kahlbaum bezogen) in Wasser und darauffolgender Verdünnung auf 50 ccm dargestellt.

a) 25 g Cäsiumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 25 ccm

[1] l. c. **37**, 517.

[2] Das RbCl, welches von Merck herstammte, wurde spurenweise durch Aluminium verunreinigt. (Vergl. G. Mc P. Smith, *Amer. Chem. Journ.* 38, 681). Es wurde in der Weise gereinigt, dafs es durch $NaHC_4H_4O_6$ in $RbHC_4H_4O_6$ übergeführt wurde. Nach dem Umkrystallisieren wurde dies Salz durch Glühen in das Carbonat verwandelt; letzteres wurde in Salzsäure aufgelöst, von Kohle abfiltriert, und die Lösung zur Trockene verdunstet. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, und das reine Salz durch absoluten Alkohol aus der Lösung gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ergab das Salz ein reines Rb-Spektrum.

[3] Wurde an Stelle des gereinigten Chlorrubidiums das durch Aluminium verunreinigte Präparat benutzt, so wurde beim Na-Amalgam Wasserstoff zunehmend von schwach bis lebhaft entwickelt; beim Rb-Amalgam dagegen wurde das Gas fortwährend schwach entwickelt. In beiden Fällen schied sich Aluminiumhydroxyd spurenweise aus, und schwankende Resultate wurden erhalten. So ergab sich bei Anwendung von Rb-Amalgam: 1. Rb : Na = 27.74 72.25; 2. Rb : Na = 23.75 : 76.25. Bei Anwendung von Na-Amalgam wurde erhalten: 1. Rb : Na = 30.75 : 69.24; 2. Rb : Na = 24.13 : 75.87.

der erwähnten Lösung behandelt. Eine äufserst schwache Wasserstoffentwickelung fand statt.

Das resultierende Amalgam ergab: $CsCl + NaCl = 0.0825$ g; $Cs_2PtCl_6 = 0.0939$ g (≒ 0.0371 g Cs bzw. 0.0140 g Na). Nach Anzahl der Atome, Cs : Na = 32.95 : 67.05.

b) 25 g Natriumamalgam wurden 30 Minuten bei 24° mit 25 ccm derselben Lösung behandelt. Wasserstoff wurde äufserst schwach entwickelt.

Das resultierende Amalgam ergab: $CsCl + NaCl = 0.1444$ g; $Cs_2PtCl_6 = 0.1676$ g (≒ 0.0662 g Cs bzw. 0.0239 g Na). Nach Anzahl der Atome, Cs : Na = 32.44 : 67.55.

Aus vorangehenden Ergebnissen ersieht man, dafs unter gleichen Bedingungen die in Frage stehenden Metalle die Fähigkeit besitzen, Natrium aus seinem Amalgam in den relativen Atomverhältnissen K : Rb : Cs = 23.68 : 26.87 : 32.69 zu verdrängen. Die Merkuride der Metalle finden wir wieder in der Reihenfolge K, Rb, Cs, (Na) zunehmend beständig.

II. Elektromotorische Messungen.

Um sowohl die vorangehenden Resultate direkt zu konfirmieren, wie auch die elektromotorische Reihe der Alkali- und Erdalkaliamalgame ausfindig zu machen, wurden polarimetrische Versuche, wie im folgenden beschrieben, ausgeführt. Die äquimolaren Amalgame wurden, in Portionen von 300—400 g, aus analysierten, flüssigen Amalgamen, durch Verdünnung mit Quecksilber, dargestellt; sie wurden sogleich in kleinen Einschmelzflaschen eingefüllt, die alsdann durch Ausziehen des Halsrohres zu einem längeren Kapillare zugeschmolzen wurden.

Die zu untersuchenden Amalgame wurden aus den abgefeilten Kapillaren der zugeschmolzenen Gefäfse in den beiden Armen eines H-förmigen Glasapparates, durch dessen untere Endungen Platindrähte eingeschmolzen waren (vergl. Fig. 1), bis zu einer Marke in Portionen von je 1 ccm eingefüllt.[1] Die Kapillaren wurden sofort wieder zugeschmolzen. Alsdann wurden im Falle der Alkaliamalgame bis zur Marke 10 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, im Falle der Erd-

[1] Gleich vorher wurden Proben der Amalgame (20—30 g), in gut geschliffenen Wägefläschchen abgewogen, volumetrisch analysiert. Hierbei zersetzte man die Amalgame durch überschüssiger $^1/_{10}$-norm. Salzsäure; gab dann unter Anwendung von Methylorange überschüssiges $^1/_{10}$-norm. NaOH zu, und titrierte die alkalische Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure zurück.

alkaliamalgame 10 ccm $^1/_{10}$-norm. LiCl-Lösung in das H-Rohr eingegossen, und die resultierende E.M.K. an einem „Westons Standard direct reading Voltmeter“ sofort abgelesen. Die Skala von 5 Volt, deren Rand unter der haardünnen Nadel mit einem Spiegel ver-

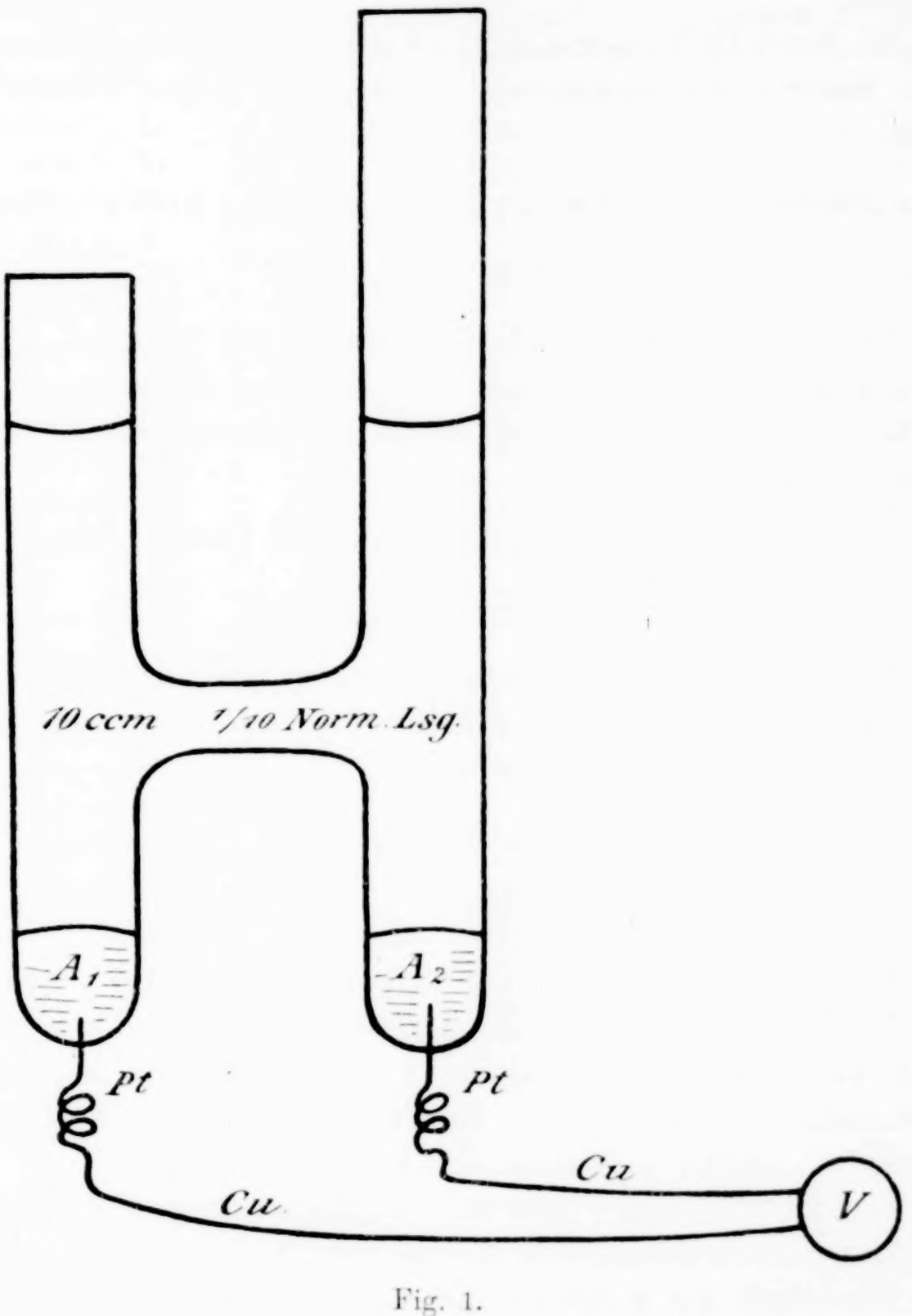


Fig. 1.

sehen war, war in 150 Teilstrecken, d. h. in $^1/_{30}$ Volt, von je ca. 1 mm eingeteilt. Das Voltmeter ermöglichte also, die Ablesungen bis auf etwa $^1/_{300}$ Volt ziemlich genau zu schätzen. Über die Stromrichtung, was ja die Hauptsache ist, besteht gar kein Zweifel.

In jedem Falle wurden die Versuche mehrere Male ausgeführt, und zwar wurde in verschiedenen Versuchen die Säure abwechselnd

auf der Seite des ersten Amalgams bzw. auf der des zweiten, eingegossen, was ohne merklichem Einflufs auf das Resultat war. Nach jedem Versuche wurde der Apparat nacheinander mit Wasser, starker Salpetersäure und Wasser ausgewaschen, und durch heifse Luft getrocknet.

An dieser Stelle mögen einige typische Beispiele gegeben werden, nach welchen die sämtlichen Resultate in einer Tabelle folgen sollen.

1. Kombination: $\longrightarrow 0.0067\,\%$ Li | $^1/_{10}$-n. HCl | $0.0878\,\%$ Rb ($t = 25^0$).

$$\text{E.M.K.} = {}^{4.9}/_{30}\ \text{Volt.}$$

Vom Li-Amalgam wurde Wasserstoff viel lebhafter entwickelt, als vom Rb-Amalgam. Wegen des stärkeren Verlustes an Alkalimetall durch das Li-Amalgam wechselte sich nach $2^1/_2$ Minuten die Stromrichtung.

2. Kombination: $\longrightarrow 0.285\,\%$ K | $^1/_{10}$-n. HCl | $0.602\,\%$ Rb ($t = 20^0$).

$$\text{E.M.K.} = {}^{0.2}/_{30}\ \text{Volt.}$$

Wasserstoff wurde von beiden Amalgamen ungefähr gleich entwickelt. Während 10 Minuten blieb die E.M.K. konstant; der Versuch wurde dann abgeschlossen.

3. Kombination: $\longrightarrow 0.041\,\%$ Ca | $^1/_{10}$-n. LiCl | $0.0387\,\%$ K ($t = 24^0$).

$$\text{E.M.K.} = {}^{0.4}/_{30}\ \text{Volt.}$$

Wasserstoff wurde von den Amalgamoberflächen schwach entwickelt; da in den Amalgamen das Calcium leichter ersetzt wurde durch Lithium als das Kalium, so nahm infolge der gröfseren Lösungstension des Lithiums in seinem Amalgam die E.M.K. allmählich zu. Nach 1 Minute: E.M.K. $= {}^{0.6}/_{30}$ Volt.

Benutzt man im Falle der Erdalkaliamalgame an Stelle des Chlorlithiums Salzsäure als Elektrolyt, so erhält man eigentümliche Resultate, die wahrscheinlich von sekundären Prozessen herrühren, z. B.:

Kombination: $\longrightarrow 0.044\,\%$ Ca | $^1/_{10}$-n. HCl | $0.138\,\%$ Ba ($t = 20^0$).

$$\text{E.M.K.} = {}^{3}/_{30}\ \text{Volt.}$$

Nach ein oder zwei Sekunden sprang die E.M.K. unter Stromwechsel plötzlich auf $-{}^{5}/_{30}$ Volt. Beim Schütteln ging sie bis auf

Tabelle 5.[1]

t ° C	Kombination und Stromrichtung			E.M.K. in Volt 30
25	→*0.0067 % Li-Amalgam	$^1/_{10}$ n. HCl	0.0345 % K-Amalgam →	4.7
20	→ 0.0067 % Li „	„	0.285 % K „ →	2.5
25	→*0.0067 % Li „	„	0.0878 % Rb „ →	4.9
25	→*0.0067 % Li „	„	0.1373 % Cs „ →	5.0
24	←*0.0067 % Li „	„	0.0245 % Na „ →	5.1
25	→*0.0343 % K „	„	0.0878 % Rb „ →	0.2
20	→ 0.285 % K „	„	0.602 % Rb „ →	0.2
25	→*0.0343 % K „	„	0.137 % Cs „ →	0.4
24	→*0.0343 % K „	„	0.0245 % Na „ →	0.6
25	→ 0.283 % K „	„	0.1774 % Na „ →	1.05
25	→*0.0878 % Rb „	„	0.137 % Cs „ →	0.3
21	→ 0.0878 % Rb „	„	0.107 % Cs „ →	1.2
21	← 0.0878 % Rb „	„	1.04 % Cs „ ←	2.0
24	→*0.0878 % Rb „	„	0.0245 % Na „ →	0.5
25	→*0.137 % Cs „	„	0.0245 % Na „ →	0.2
20	→ 1.04 % Cs „	„	0.1776 % Na „ →	0.5
23	→*0.0065 % Li „	$^1/_{10}$ n. KCl	0.0441 % Ca „ →	2.7
23	→*0.0065 % Li „	„	0.0883 % Sr „ →	2.9
24	←*0.0387 % K „	$^1/_{10}$ n. LiCl	0.041 % Ca „ ←	0.4
25	→ 0.0695 % K „	„	0.041 % Ca „ →	1.4
20	→*0.0387 % K „	„	0.088 % Sr „ →	1.0
23	←*0.0870 % Rb „	„	0.044 % Ca „ ←	0.9
23	→*0.0870 % Rb „	„	0.088 % Sr „ →	0.9
23	←*0.137 % Cs „	„	0.0439 % Ca „ ←	1.0
23	→*0.137 % Cs „	„	0.088 % Sr „ →	0.8
23	←*0.0243 % Na „	„	0.0439 % Ca „ ←	1.0
23	→*0.0243 % Na „	„	0.088 % Sr „ →	0.6
23	→*0.0439 % Ca „	„	0.088 % Sr „ →	1.2
23	→*0.0439 % Ca „	„	0.1385 % Ba „ →	3.2
22	→*0.088 % Sr „	„	0.1385 % Ba „ →	2.3

$-^1/_{30}$ Volt zurück, um beim Stehenlassen wieder auf $-^5/_{30}$ Volt zu sinken. Nach 10 Minuten war die E.M.K. bis auf $-^7/_{30}$ Volt gesunken. Vom Ca-Amalgam wurde Wasserstoff fortwährend lebhafter entwickelt, als vom Ba-Amalgam.

Die gleich konzentrierten Amalgame von Calcium und Strontium verhielten sich ähnlich, nur war am Anfang die E.M.K. $= ^2/_{30}$ Volt.

[1] In den mit einem Sterne bezeichneten Kombinationen enthielten die Amalgame in 100 g annähernd 1 mg-Atomgewicht des Alkali- bzw. Erdalkalimetalles.

Aus den vorangehenden elektromotorischen Messungen ergibt sich die elektromotorische Reihe der äquimolaren verdünnten Quecksilberauflösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle wie folgt:

$$+\text{Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba} -.$$

Da im Falle der betreffenden freien Metalle die elektromotorische Reihe eine andere Gestalt besitzt,

$$+\text{Cs, Rb, K, Na, Li; Ba, Sr, Ca} -,$$

so darf man wohl den Schlufs ziehen, dafs in deren (auch verdünnten) Amalgamen diese Metalle nicht im freien, einatomigen Zustande vorliegen, sondern dafs sie in Quecksilberlösung eigentlich als Quecksilberverbindungen (Merkuride), in überschüssigem Quecksilber gelöst, existieren.

Anhang.

In neuester Zeit hat Max von Wogau[1] eine Reihe vortrefflicher Messungen über die Diffusion von Metallen in Quecksilber ausgeführt. Bei dieser Arbeit nimmt v. Wogau mit G. Meyer[2] an, dafs die Metalle in Quecksilberlösung einatomig sind, trotzdem Haber[3] schon darauf aufmerksam gemacht hatte, dafs die Meyerschen Messungen nur zeigen, dafs entweder Einatomigkeit oder Metallquecksilberverbindungen der Form $MeHg_n$ in der Quecksilberlösung vorliegen.

In einer Figur trägt von Wogau die Diffusionskonstante (k qcm/Stde.) als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind; er schreibt: „Die Kurve, welche die Diffusionskonstante als Funktion des Atomgewichtes darstellt, scheint das Spiegelbild derjenigen zu sein, welche sich aus der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewichte ergibt. Doch ist diese Beziehung in dem einzeln stehenden Teile der Kurve, welche den höchsten Atomgewichten entspricht, nicht erkennbar. — Es ist zu beachten, dafs die Kenntnis der Diffusionskonstanten des Berylliums und des Aluminiums den periodischen Charakter im Beginn der Kurve schärfer hervortreten lassen würde.“ Diejenigen Beziehungen, welche vorhanden zu sein scheinen, sind aber doch zufällig;[4] denn

[1] M. v. Wogau, *Ann. d. Phys.* **23** (1907), 345.
[2] G. Meyer, l. c.
[3] F. Haber, l. c.
[4] Vergl. G. Mc P. Smith, *Ann. d. Phys.* **25** (1908), 252.

die Atomvolumina sind den Diffusionskonstanten in Grammgewichten eigentlich nicht vergleichbar. Man sollte viel eher eine Kurve auftragen, indem man als Abszissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Gröfsen k/Atomgew. benutzt.

Berechnet man aus den durch v. Wogau erhaltenen Gröfsen für k qcm/Tag die relative Anzahl Atomgewichte, die in einem Tage durch 1 qcm hindurchdiffundieren, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 6.

Metall	t ° C	k qcm/Tag (v. Wogau)	Atomgewicht	k $\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$ Atomgewicht
Li	8.2	0.66	7.03	93.88×10^{-3}
Na	9.6	0.64	23.05	27.76×10^{-3}
K	10.5	0.53	39.15	13.54×10^{-3}
Rb	7.3	0.46	85.5	5.38×10^{-3}
Cs	7.3	0.45	132.9	3.39×10^{-3}
Ca	10.2	0.54	40.1	13.47×10^{-3}
Sr	9.4	0.47	87.6	5.37×10^{-3}
Ba	7.8	0.52	137.4	3.78×10^{-3}
Zn	11.5	2.18	65.4	33.33×10^{-3}
Cd	8.7	1.45	112.4	12.90×10^{-3}
Tl	11.5	0.87	204.1	4.26×10^{-3}
Sn	10.7	1.53	119.0	12.85×10^{-3}
Pb	9.4	1.50	206.9	7.25×10^{-3}

Trägt man nun die Gröfsen von k qcm/Tag/Atomgew. als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind, so erhält man eigentlich nicht eine einzige, sondern zwei Kurven, die in der Figur mit 1 bzw. 2 bezeichnet sind. Auf Kurve 1 liegen die Metalle Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba und Tl, die sämtlich mit Quecksilber Verbindungen liefern. Auf Kurve 2 aber liegen die Metalle Zn, Cd, Sn und Pb, die nicht imstande sind, mit Quecksilber Verbindungen zu bilden.[1]

Die Diffusionskonstanten der verschiedenen Stoffe sind meist nicht sehr voneinander verschieden; im allgemeinen sind sie um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht der Stoffe wird. Bezieht man wie gewöhnlich die Konstante auf Konzentrationen, die durch

[1] H. C. Bijl, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 641. — N. Puschin, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 201—254. — Van Heterin, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 129, glaubt aber Zeichen gefunden zu haben, dafs sich unter Umständen Sn mit Hg verbindet; eine Formel zu ermitteln gelang ihm aber nicht.

Gewichtsprozente gemessen werden, so liegt ein doppelter Grund für diese Annahme vor. Einmal wird der Unterschied der osmo-

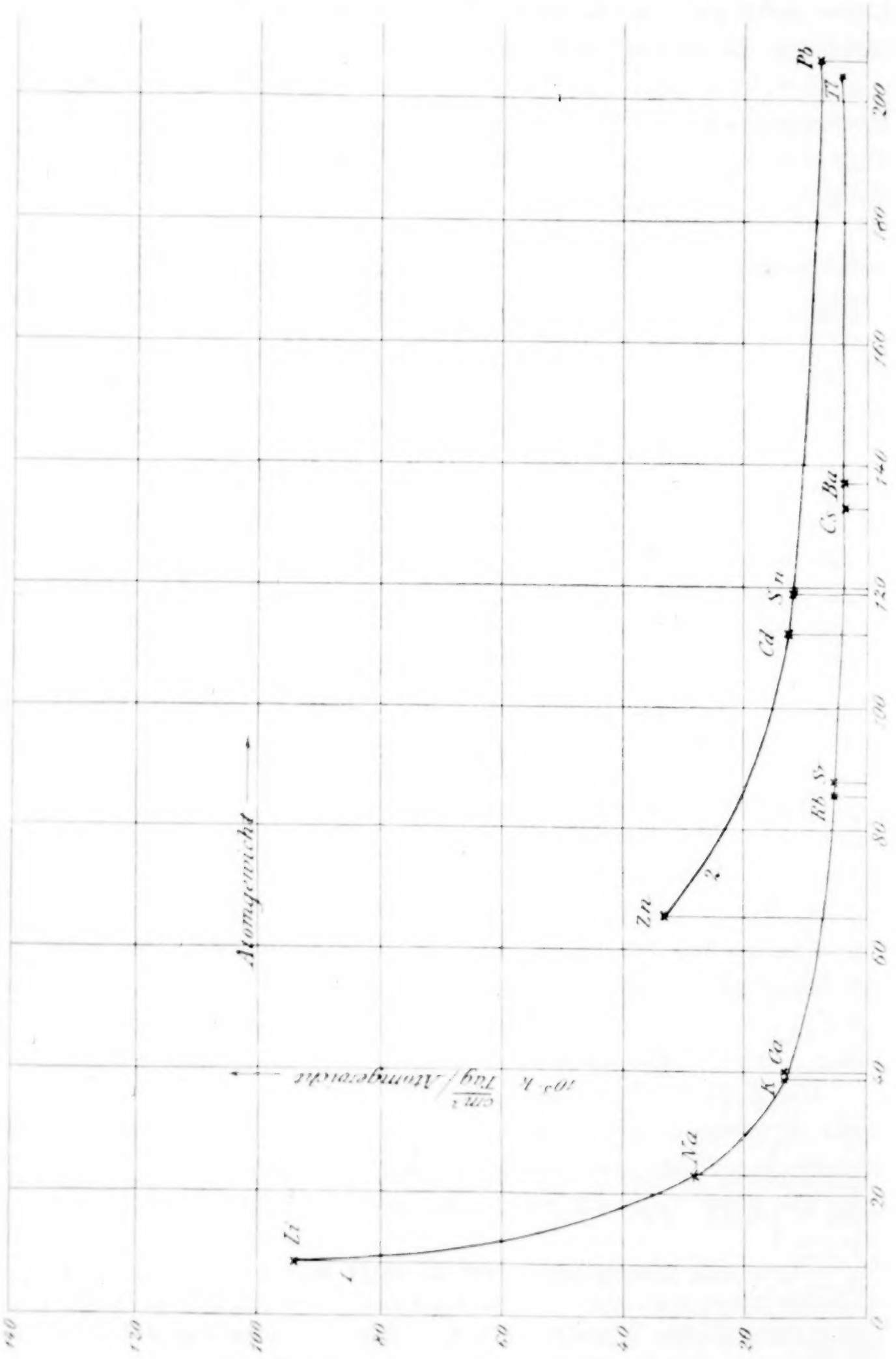


Fig. 2.

tischen Drucke für den gleichen Unterschied des Gewichtsgehaltes um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht ist; andererseits wandern auch die hochmolekularen Stoffe bei gleichen Unterschieden des osmotischen Druckes viel langsamer, denn sie erfahren eine gröfsere Reibung, was auf einen gröfseren Querschnitt der wandernden Molekeln beruht. Berechnet man aber aus den Diffusionskonstanten die relative Anzahl Moleküle, die in einer bestimmten Zeit durch den Querschnitt hindurchwandern, so ersieht man, wie in der Figur gezeigt, dafs sich in diesem Falle die Metalle, welche mit Hg Verbindungen liefern, denjenigen, welche mit Hg eine Verbindung nicht eingehen, gegenüber verschieden verhalten; falls die Atomgewichte ungefähr gleich sind, diffundieren jene unseren Erwartungen entsprechend langsamer in Quecksilber als Zn, Cd, Sn und Pb. Daraus erklärt sich, dafs wir zwei Kurven erhalten haben.

Merkwürdigerweise fand v. Wogau, dafs die unter der Hypothese der Einatomigkeit der im Hg gelösten Metalle berechneten Diffusionskonstanten der Alkalien und der Erdalkalien, sowie die des Thalliums in Quecksilber — d. h. gerade derjenigen Metalle, welche mit Hg Verbindungen zu liefern imstande sind, und welche auf Kurve 1 liegen — mit den beobachteten verhältnismäfsig gut übereinstimmen, während bei den Metallen Zn, Cd, Sn und Pb, die in Quecksilberlösung doch wirklich einatomig zu sein scheinen, sowohl die Diffusionskonstanten wie auch deren Temperaturkoeffizienten durch die theoretischen Betrachtungen nicht dargestellt werden.

Zusammenfassung.

Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

Es wurde gezeigt:

1. Dafs die Untersuchungen von Ramsay, Tammann u. a. nur lehren, dafs in deren verdünnten Quecksilberlösungen die Alkali- bzw. Erdalkalimetalle entweder in Form der Einatomigkeit, oder aber in Form von Verbindungen, die nur ein Atom des amalgamierten Metalles im Molekül enthalten, in Quecksilber gelöst vorliegen;

2. dafs in deren (auch verdünnten) Quecksilberlösungen jene Metalle wirklich in Form solcher im Quecksilber gelösten Verbindungen vorliegen;

3. dafs die Beständigkeit der Merkuride von K, Rb und Cs bzw. von Ca, Sr und Ba, der entsprechenden Triad der zweiten Gruppe des periodischen Systems, mit deren Atomgewichten, d. h., mit deren chemischen Aktivität, zunimmt;

4. dafs, bei den äquimolaren Quecksilberauflösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle im ganzen, die Spannungsreihe folgendermafsen zusammengesetzt ist:

$$+\text{Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba} -;$$

und 5. dafs die Arbeit von Max von Wogau über die Diffusion von Metallen in Quecksilber eigentlich mit den vom Verfasser gezogenen Schlüssen vorzüglich übeinstimmt.

Urbana, Ill., Chem. Laboratorium der Universität von Illinois.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1908.

Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers.

Von

L. Pissarjewsky.

Die Beobachtung der bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion: $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (Ag)$ auftretenden Erscheinungen führt unwillkürlich zu dem Gedanken, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ aus der Lösung ein Gemisch von verschiedenen Modifikationen von Silber ausfällt.

Eine vorläufige Mitteilung über die Resultate der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion auf chemischem Wege ist von mir im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft im Jahre 1903 veröffentlicht worden.[1]

In der unten angeführten Tabelle sind diese Resultate zusammengefafst.

Tabelle 1.

Bestimmung der Konstante von links nach rechts (25°).

Zeit d. Drehung d. Kolben mit der Mischung in Stunden	Konzentration im Moment d. Mischens		Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$	
40	0.01314	0.01235	0.00786	0.00813	0.00512	80
50	0.01314	0.01235	0.00718	0.00752	0.00573	106
50	0.00876	0.00883	0.00535	0.00555	0.00328	111
90	0.01314	0.01235	0.00684	0.00743	0.00582	115
90	0.00876	0.00883	0.00516	0.00553	0.00330	116
168	0.01314	0.01338	0.00660	0.00730	0.00608	126
240	0.01314	0.01338	0.00672	0.00721	0.00617	127
288	0.01314	0.01338	0.00670	0.00724	0.00614	126
360	0.01314	0.01338	0.00675	0.00726	0.00612	125

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **35** (1903), 1204.

Da bei einer Dauer der Drehung von 168, 240 und 360 Stunden k beständig bleibt, und zwar gleich **126**, so kann man diese Gröfse für die Gleichgewichtskonstante der untersuchten Reaktion halten, ungeachtet dessen, dafs von rechts nach links, d. h. bei einer Einwirkung auf Silberpulver (auf elektrolytischem Wege gewonnenes) der Wert für k blofs **160** erreichte (nach 384 Stunden Drehung).

Eine Untersuchung dieser Reaktion, welche gegenwärtig in meinem Laboratorium ausgeführt wird,[1] ergibt etwas andere Resultate, wie aus den unten angeführten Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 2.

Bestimmung der Konstante von links nach rechts (25°).

Zeit der Drehung in Stunden	Konz. im Moment des Mischens		Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe^{\cdots}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdots}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdots}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdots}}$	$C_{Fe^{\cdots}}$	
0.02	0.01076	0.00695	0.00818	0.00437	0.00258	72
2	0.01229	0.01190	0.00735	0.00696	0.00494	**97**
2	0.00861	0.00556	0.00677	0.00372	0.00184	73
130	0.00861	0.00556	0.00668	0.00363	0.00193	80
17	0.01434	0.00927	0.00979	0.00472	0.00455	**99**
40	0.01434	0.00927	0.00957	0.00477	0.00450	**110**

Bei den beiden letzten Versuchen (Dauer der Drehung 17 und 40 Stunden) wurde zu der Mischung eine kolloidale Platinlösung hinzugegeben.

Tabelle 3.

Zur Bestimmung der Konstante wurden derartige Konzentrationen aller reagierenden Substanzen genommen, dafs im Moment des Mischens $\frac{C_{Fe^{\cdots}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdots}}} = 126$ ist, d. h. den für die Konstante vorauszusetzenden Wert ergibt.

Zeit der Drehung in Stdn.	Konzentration im Moment des Mischens			Konzentration im Moment der Bestimmung			$k = \frac{C_{Fe...}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdots}}}$
	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdots}}$	$C_{Ag^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdot}}$	$C_{Fe^{\cdots}}$	
15	0.00689	0.00695	0.00606	0.00703	0.00709	0.00592	119
120	0.00689	0.00695	0.00606	0.00762	0.00768	0.00533	**91**

[1] Die Bestimmung der Konstante dieser Reaktion auf chemischem Wege und mittels Bestimmung der E.M.K. des Elementes Ag | Ag_2SO_4 | $\frac{Fe_2(SO_4)_3}{FeSO_4}$ | Pt wird von Herrn stud. N. Tananajeff ausgeführt.

Die unten angeführten Zahlen sind den von ihm bis zur gegenwärtigen Zeit erhaltenen Resultaten entnommen.

Die Versuche zur Bestimmung der Konstante von rechts nach links, auf dem Wege der Einwirkung zwischen pulverförmigem Silber, welches auf elektrolytischem Wege nach der Methode von N. Tananajeff[1] erhalten wurde, und einer Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$, ergaben im Mittel den Wert **135**. (Die Schwankungen gingen von 130 bis 141; Zeit der Drehung der Kolben 2.5 bis 100 Stunden; 6 Versuche.)

Wir treten an die Diskussion der oben gegebenen Versuchsdaten heran.

Bei der Betrachtung der in Tabelle 1 gegebenen Versuchsresultate sehen wir, dafs bei ein und denselben Konzentrationen der für die Versuche genommenen Lösungen von $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$, die Konstante mit der Dauer der Drehung der Kolben zunimmt, indem sie dem Werte 126, welcher augenscheinlich ihr Grenzwert ist, zustrebt.

Wenn wir dagegen diejenigen Versuchsresultate aus den Tabellen 1 und 2 betrachten, welche ungefähr dieselben Konzentrationen der zur Reaktion gelangenden $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ besitzen, so kommen wir zu etwas anderen Schlüssen.

So erhalten wir beim Vergleich der Versuche 3 und 5 aus Tabelle 1 mit dem Versuch 4 aus Tabelle 2 folgendes:

In den Versuchen 3 und 5 (Tabelle 1) vergröfsert sich die Konstante, wie schon erwähnt, mit Zunahme der Dauer der Drehung; im Versuch 4 (Tabelle 2) dagegen erreicht die Konstante nach 130 Stunden, d. h. im Laufe einer dreimal längeren Zeit, als bei Versuch 3 aus Tabelle 1, nur den Wert 80, anstatt 111, wie beim Versuch 3 (Tabelle 1).

Weiter ist aus Tabelle 3 zu ersehen, dafs bei Mischung von pulverförmigem Silber mit $Ag^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in solchen Konzentrationen, dafs im Moment des Mischens $\frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ gleich ist der auf Grund der Tabelle 1 vorauszusetzenden Konstante, d. h. 126, und Drehung der Kölbchen mit dem Gemisch im Thermostaten, nach 15 Stunden $k = \mathbf{119}$ und nach 120 Stunden $k = \mathbf{91}$ ist, d. h. die Reaktion bleibt nicht im Zustande des Gleichgewichtes; folglich ist 126 nicht der wahre Wert für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion.

Andererseits wurde bei den letzten Versuchen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante von rechts nach links nur der Wert **135** erreicht, welcher näher zu 126 als zu 91 ist.

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **40** (1908), 197.

Alles oben Dargelegte kann erklärt werden durch die Voraussetzung, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ verschiedene Modifikationen von Silber oder ein Gemisch verschiedener Modifikationen ausfällt, wobei jeder derselben ein bestimmter Wert der Gleichgewichtskonstante entspricht.

Man kann auf Grund der angeführten Tabellen als das wahrscheinlichste annehmen, dafs zwei derartige Konstanten existieren, und zwar $k = 126$ und $k = 96$.

Auf Grund dieses kann man voraussetzen, dafs mindestens zwei Modifikationen des grauen Silbers existieren und dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ Gemische dieser beiden Modifikationen verschiedener Zusammensetzung ausfallen.

Mit der Zeit verwandeln sich diese Gemische in eine Modifikation, und zwar in diejenige, welcher für k der Mittelwert von $\frac{126 + 135}{2} = 130$ entspricht.

Daher wird nach einer längeren Zeit (bei Fällung der Reaktion von rechts nach links) dieser Wert der Konstante erhalten.

Wenn wir andererseits danach urteilen, dafs schon nach 1 Minute nach Mischung der Lösungen von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ für k der Wert 72 erreicht wird, nach 40 Stunden aber der Wert 80 (bei den entsprechenden Konzentrationen), so kann man annehmen, dafs bei beliebigen Konzentrationen der zu mischenden Lösungen nach 15 Stunden der Grenzwert für k erreicht sein wird.

Die bedeutenden Schwankungen der Werte für k erklären sich wiederum dadurch, dafs bei dieser Reaktion Gemische verschiedener Modifikationen des grauen Silbers ausfallen.

Wenn wir aus den Daten der Tabellen 1, 2 und 3 den Mittelwert für k berechnen (indem wir die Versuche berücksichtigen, bei welchen die Dauer der Drehung nicht weniger als 15 Stunden beträgt), so erhalten wir $k = 102$.

Eine Kontrolle mittels der Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Elementes Ag $\mid Ag_2SO_4 \mid \begin{matrix} FeSO_4 \\ Fe_2(SO_4)_3 \end{matrix} \mid$ Pt, ergab Werte für k, welche zwischen 118 und 102 schwankten, im Mittel folglich den Wert 110.

Alles Dargelegte macht die Existenz von mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers sehr wahrscheinlich.

R. Luther[1] erwähnt, dafs das violette Silber nach den Versuchen von Kay über gröfsere freie Energie verfügt, als das gewöhnliche graue Silber. Wenn das graue Silber in verschiedenen Modifikationen existiert, so mufs einer jeden derselben eine bestimmte Gröfse der freien Energie entsprechen und folglich auch eine bestimmte Konstante für das Gleichgewicht der gegebenen Reaktion.

Die Messung der Potentiale von silbernen Elektroden, welche aus pulverförmigem Silber zusammengestellt wurden (das Silber wurde nach ein und derselben Methode erhalten) und der Lösungen von Ag_2SO_4, bekräftigen dieses.

Tabelle 4.

Konzentration von Ag' der silbernen Elektrode	Herstellungsweise des Elektrodensilbers	Die Gröfse $\Pi_{25°}$ der silbernen Elektrode
	durch Elektrolyse von $AgNO_3$,	
0.0455	Methode Tananajeff[2]	0.9937
0.0455	dasselbe	0.9868
0.0238	dasselbe Silber, wie bei Vers. 2	0.9727
0.0238	nach derselben Methode	0.9810
0.0239	gefällt aus Ag_2SO_4 mit $FeSO_4$	0.9829
0.0239	dasselbe	0.9836

Wie aus der angeführten Tabelle ersichtlich ist, unterschieden sich die Potentiale der silbernen Elektroden, deren Silber unter gleichen Bedingungen erhalten wurde, bedeutend voneinander.

Beim 1. und 2. Versuch ist die Differenz gleich 0.0069; beim 3. und 4. — 0.0083; beim 5. und 6. — 0.0007 Volt.

Dabei wurden die Elektroden nach den Angaben von Richards und Lewis[3] bei solchen Bedingungen zusammengestellt, bei welchen die Differenz zweier Elektroden nicht gröfser als 0.0002 Volt sein durfte.

Die Messung der Potentiale der silbernen Elektroden wurde mit einer Genauigkeit bis zu 0.00005 (und sogar bis 0.00003) ausgeführt.

Mithin führen auch die Messungen der Potentiale verschiedener silberner Elektroden zu der Annahme, dafs sowohl bei der Herstellung des pulverförmigen Silbers durch Elektrolyse von $AgNO_3$,

[1] „Über das elektr. Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydsstufen, *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 4.

[2] l. c.

[3] Richards und Lewis, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 8.

als auch durch Fällung aus Ag_2SO_4 mit einer Lösung von $FeSO_4$, verschiedene Modifikationen des grauen Silbers erhalten werden.

Wenn dieses sich wirklich so verhält, so müssen bei der Bestimmung des Wärmeeffektes der Reaktion $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ verschiedene Zahlen abhängig von der Zusammensetzung des ausgefallenen Gemisches verschiedener Modifikationen erhalten werden.

Währenddessen fallen zwei von mir ausgeführte Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion vollständig zusammen.[1] Diese Übereinstimmung konnte daher rühren, dafs in beiden Fällen in überwiegendem Mafse ein und dieselbe Modifikation ausgefallen war.

In Anbetracht dessen habe ich eine Reihe von Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion ausgeführt. Wie zu erwarten war, erwies sich, dafs der Wärmeeffekt bedeutenden Schwankungen unterworfen ist.

Die Versuche wurden bei 16.5° im Kalorimeter von Berthelot ausgeführt, und zwar immer auf die Weise, dafs zu einer überschüssigen Lösung von $FeSO_4$ die Lösung von Ag_2SO_4 gegeben wurde. Bei denjenigen Versuchen, bei welchen je 250 ccm der Lösungen gemischt wurden, betrug der Wasserwert des Kalorimeters (aus Glas) und des Thermometers 16.76, bei denjenigen, bei welchen 200 ccm gemischt wurden, — 16.48.

Diese Reaktion ist äufserst bequem für kalorimetrische Messungen (natürlich bei Gebrauch eines Überschusses von $FeSO_4$), da sie sehr schnell zu Ende geht; die Steigerung der Temperatur erfolgt nur während zweier Minuten nach erfolgter Mischung.

Die Reaktionswärme $Ag_2SO_4 + FeSO_4$ in wässeriger Lösung.

1. Versuch.

Es wurden gemischt: 250 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04616$)
250 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 5 ccm 20 %iger H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = **+0.293°**
Wärmetönung bezogen auf 1 g-Atom Ag = **+13.120 cal.**

Bei diesem Versuch fiel das Silber als leichte schwammige Masse aus.

[1] L. Pissarjewsky, l. c.

2. Versuch.

200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04578$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 4 Tropfen 20%iger H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = **+0.155°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+7.051 cal.**

Das Silber fiel in Form eines sich leicht zu Boden setzenden Pulvers aus.

3. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag^{\cdot}} = 0.04636$)
250 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 2$)

Temperatursteigerung = **+0.265°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+11.815 cal.**

Das Silber fiel teils als leichte schwammige Masse, teils als leichtes Pulver aus.

4. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 (Konzentrationen wie bei Versuch 3)
250 „ $FeSO_4$ (Konzentrationen wie bei Versuch 3)

Temperatursteigerung = **+0.245°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+10.929 cal.**

Das Silber fiel als schwammige Masse und als leichtes Pulver aus.

Bestimmung der Menge des bei den Versuchen 3 und 4 ausgefallenen Silbers.

Zur Bestimmung des ausgefallenen Silbers wurde dasselbe abfiltriert, ausgewaschen und in HNO_3 gelöst; die Lösung wurde in einen 100 ccm-Kolben gegossen und derselbe bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt; danach wurden dem Kolben aliquote Teile entnommen und mit Rhodanammon titriert.

Bei Versuch 3:

ausgefallen — 92.41% Ag
in Lösung geblieben — 7.59% Ag

Bei Versuch 4:

ausgefallen 92.12% Ag
in Lösung geblieben 7.88% Ag

Hieraus ersieht man, dafs selbst bei einem so grofsen Überschufs von $FeSO_4$, wie er bei diesen Versuchen genommen wurde, ein grofser Teil des Silbers in Lösung bleibt.

Wenn wir für Versuch 3 und 4 die freiwerdende Wärme in Kalorien berechnen unter der Annahme, dafs alles Silber ausgefällt wird, so erhalten wir:

für Versuch 3 . . . . . +12.785 cal.
„ „ 4 . . . . . +11.861 „

d. h. es ergibt sich eine Differenz, welche bedeutend gröfser als der Versuchsfehler ist.

Doch ist es trotzdem wahrscheinlich, dafs bei diesen beiden Versuchen in überwiegendem Mafse ein und dieselbe Modifikation ausgefallen war; diese Annahme kann man auf Grund dessen machen, dafs die Differenz der Wärmeeffekte immerhin nicht sehr grofs ist; aufserdem waren die Niederschläge bei diesen beiden Versuchen einander aufserordentlich ähnlich.

Bei Zusammenstellung der oben angeführten Versuche erhalten wir:

Tabelle 5.

Menge d. zur $FeSO_4$-Lösg. hinzugefügten 20% H_2SO_4	Anzahl der cal. auf 1 g-Atom Ag	Äufsere Form des ausgeführten Silbers	Prozentsatz des ausgefallen. Silbers
1. 5 ccm	+13.120	sehr leichte schwammige Masse	—
2. 4 Tropfen	+7.051	schweres Pulver	—
3. —	+11.815	teils schwammig, teils als Pulver	92.41 %
4. —	+10.929	teils als leichte schwammige Masse, teils als Pulver	92.12 %

Diese Zusammenstellung der Versuche kann auf den Gedanken bringen, dafs die hinzugefügte H_2SO_4 auf den Wärmeeffekt der Reaktion einwirkt.

Dieser Einflufs kann von zweierlei Art sein. Es wäre möglich, doch wenig wahrscheinlich, dafs das ausfallende Silber sich in der

in der Lösung enthaltenen Schwefelsäure löst, oder die letztere wirkt, was wahrscheinlicher ist, als Mitte in welcher die Reaktion verläuft (wie bekannt, ist die Reaktionswärme ein und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln meistenteils ungleich).

Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Versuche in $^1/_1$ n. Schwefelsäure vorgenommen.

Wärmeeffekt bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4.

1. Versuch.

200 ccm Ag_2SO_4 in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Ag^+} = 0.0452$)
200 „ $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Fe^{++}} = 2$)

Temperatursteigerung = **+ 0.101°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+ 4.653 cal.**

Das Silber fiel als recht schweres Pulver aus. Der Prozentsatz des ausgefallenen Silbers war 96.38%.

2. Versuch.

250 ccm Ag_2SO_4 in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Ag^+} = 0.044$)
250 „ $FeSO_4$ in $^1/_1$ n. H_2SO_4 ($C_{Fe^{++}} = 2$)

Temperatursteigerung = **+ 0.07°**
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = **+ 3.289 cal.**

Das Silber fiel in Form leichter Klümpchen und als Pulver aus.

Der Prozentsatz des ausgefallenen Silbers betrug 94.4%.

Wie beim ersten, so auch beim zweiten Versuch, fiel mehr Silber aus (94.4% und 96.38% anstatt 92.4%) als bei den Versuchen in wässeriger Lösung; folglich hängt die Änderung des Wärmeeffekts nicht davon ab, dafs das ausfallende Silber sich in der Schwefelsäure löst, sondern daran, dafs die Mitte, in welcher die Reaktion verläuft, verändert ist.

Wenn wir für diese beiden Versuche in $^1/_1$ n. Schwefelsäure die freibleibende Wärmemenge in cal. berechnen unter der Annahme, dafs alles Silber ausfallen wird, so erhalten wir:

1. Versuch . . . . **+ 4.828 cal.**
2. Versuch . . . . **+ 3.484** „

d. h. bedeutend voneinander abweichende Zahlen. Mithin läfst sich auch in einem anderen Lösungsmittel die Unbeständigkeit der Gröfse

des Wärmeeffektes beobachten. Die in beiden Fällen erhaltenen Niederschläge von Silber unterscheiden sich in ihrer äufseren Form: beim ersten Versuche fiel ein recht schweres Pulver, beim zweiten schwammige leichte Klümpchen und Pulver aus. Auch hier fallen, augenblicklich, verschiedene Modifikationen von Silber.

Es war von Interesse, Bestimmungen des Wärmeeffektes dieser Reaktion in noch anderen Lösungsmitteln vorzunehmen, um zu beobachten, ob auch hier eine Unbeständigkeit des Wärmeeffektes zutage tritt. Wenn bei verschiedenen Lösungsmitteln eine Unbeständigkeit des Wärmeeffektes zu beobachten ist, so hängt bei dieser Reaktion das Ausfallen verschiedener Modifikationen des grauen Silbers nicht vom Lösungsmittel ab.

Die Untersuchung des Wärmeeffektes einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln ist für mich auch in anderer Beziehung interessant.

Die Frage über den Einflufs des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante ist für mich schon lange von Interesse.

Unlängst habe ich die bedeutende Änderung der Gleichgewichtskonstante einiger Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln, welche in bestimmter Abhängigkeit von der inneren Reibung des Lösungsmittels steht, bewiesen. (Diese Arbeit wird sehr bald im Druck erscheinen.)

Da zwischen der freien Energie einer Reaktion und dem Wärmeeffekt derselben eine bekannte Beziehung besteht, so mufs unzweifelhaft zwischen dem Wärmeeffekt einer gegebenen Reaktion und der inneren Reibung des Lösungsmittels eine Beziehung herrschen, wenn zwischen der inneren Reibung und der freien Energie eine solche besteht.

Auch von diesem Gesichtspunkte aus ist die Bestimmung des Wärmeeffektes einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln interessant.

Daher habe ich die Bestimmung des Wärmeeffektes der untersuchten Reaktion in 23.7 % wässeriger Glycerin- und 10.5 % Mannitlösung ausgeführt.

Wärmeeffekt bei gegenseitiger Einwirkung von Ag_2SO_4 auf $FeSO_4$ in 10.5 % Mannitlösung.

(Spez. Gew. der 10.5 % Mannitlösung = 1.04;
Wärmekapazität = 0.93.)

I. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag}^{\cdot} = 0.0394$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe}^{\cdot\cdot} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung 3 ccm 20% H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = + **0.211**°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 11.078 cal.

Das Silber fiel in Form von Pulver und teils als schwammige Masse aus.

II. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag}^{\cdot} = 0.0421$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe}^{\cdot\cdot} = 2$)

(es wurden zur $FeSO_4$-Lösung ca. 4 Tropfen 20% H_2SO_4 hinzugefügt).

Temperatursteigerung = + **0.307**°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 14.523 cal.

Das Silber fiel aus in Gestalt einer ebenso leichten, schwammigen Masse wie bei Versuch 1 der Tabelle 6.

III. Dieselben Mengen wie bei Versuch II.
Temperatursteigerung = + **0.280**°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 13.245 cal.

Das Silber fiel teils als schwammige Masse, teils als Pulver aus.

Wärmeeffekt in 23.7% Glycerinlösung.

(Sez. Gew. der 23.7% Glycerinlösung = 1.06; Wärmekapazität derselben = 0.899.)

I. 200 ccm Ag_2SO_4 ($C_{Ag}^{\cdot} = 0.0366$)
200 „ $FeSO_4$ ($C_{Fe}^{\cdot\cdot} = 2$)
(4 Tropfen 20% H_2SO_4).

Temperatursteigerung = + **0.182**°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 9.849 cal.

Das Silber fiel in Gestalt eines feinen Pulvers aus.

II. Dieselben Mengen wie bei Versuch I.
Temperatursteigerung = + **0.169**°
Wärmetönung auf 1 g-Atom Ag = + 10.711 cal.

Das Silber fiel als Pulver, gemischt mit Klümpchen, aus.
Das bei dem zweiten Versuch in Mannitlösung ausgefallene

Tabelle 6.

Lösungsmittel	Zahl der cal. auf 1 g-Atom Ag	Äufsere Gestalt des ausgefallenen Silbers
10.5 % wässerige Mannitlösung	1. 11.078	Pulver und Schwamm
	2. 14.523	leichte schwammige Masse
	3. 13.245	Schwamm und ein wenig Pulver
23.7 % Glycerinlösung	1. 9.849	feines Pulver
	2. 10.711	Pulver und ein wenig schwammiger Klümpchen

Silber hatte genau dasselbe Aussehen wie dasjenige, welches bei Versuch I, Tabelle 6 ausfiel (in wässeriger Lösung). Dasselbe Aussehen zeigt auch das Silber, welches durch Elektrolyse erhalten wird unter den Bedingungen, welche stud. N. Tananajeff zur Erlangung eines sehr reaktionsfähigen grauen Silbers ausgearbeitet hat.

Diesem Silber entspricht wahrscheinlich in wässeriger Lösung $k = 126$ und ein Wärmeeffekt von ca. 13.120 cal. auf 1 g-Atom Ag, in 10.5 % Mannitlösung $k =$ ca. 6.7 und ein Wärmeeffekt von ca. 14.523.

Das Verhältnis des diesem Silber entsprechenden Wärmeeffektes in Mannitlösung zum Wärmeeffekt in wässeriger Lösung ist 1.11; das Verhältnis der inneren Reibung der 10.5 % Mannitlösung zur inneren Reibung des Wassers ist = 1.36, so dafs:

$$\eta_M : \eta_W = Q_M^3 : Q_W^3.$$

Bei dem ersten Versuch in 23.7 % Glycerinlösung fiel das Silber in Gestalt eines Pulvers aus, welches seinem Aussehen nach grofse Ähnlichkeit mit dem laut Versuch II, Tabelle 6 ausgefallenen Silber zeigte, welch letzterem ein Wärmeeffekt von 7.051 cal. entspricht. Das Verhältnis des Wärmeeffektes des ersten Versuches in 23.7 % Glycerinlösung zum Wärmeeffekt des entsprechenden Versuches in Wasser (9.849 : 7.051) ist 1.4; das Verhältnis der inneren Reibung der 23.7 % Glycerinlösung zur inneren Reibung des Wassers ist gleich 1.95, so dafs:

$$\eta_{Gl} : \eta_W = Q_{Gl}^2 : Q_W^2.$$

Im allgemeinen nimmt η schneller zu als Q. Dieses bedeutet, dafs aufser η noch ein anderer Faktor auf Q von Einflufs ist.

Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hier um den

Dissoziationsgrad der bei der gegebenen Reaktion sich bildenden Stoffe.

Ich nehme an, dafs die Beziehung zwischen dem Wärmeeffekt der gegebenen Reaktion (Q), der inneren Reibung des Lösungsmittels (η), in welchem die Reaktion verläuft, und dem Dissoziationsgrad (α), der bei der Reaktion sich bildenden Stoffe durch folgende Gleichung ausgedrückt wird: $Q = k.\eta.\alpha$. In allernächster Zeit gedenke ich eine Reihe von Versuchen zur Aufklärung der Beziehung zwischen Q, η und α auszuführen.

Der Wärmeeffekt der Reaktion zwischen Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ in Glycerinlösung und besonders in Mannitlösung ist, gleich wie in Wasserlösung, bedeutenden Schwankungen unterworfen; folglich fallen auch hier verschiedene Modifikationen oder richtiger Gemische verschiedener Modifikationen aus.

Unter den Bedingungen der oben angeführten thermochemischen Versuche fällt immer graues Silber, in Gestalt einer grauen schwammigen Masse, eines grauen Pulvers oder eines Gemisches der beiden, aus. Folglich beweisen die oben beschriebenen Erscheinungen die Existenz von mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers.

Zusammenfassung.

1. Die Unbeständigkeit des Wärmeeffektes bei der gegenseitigen Einwirkung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$ im Zusammenhang mit den Erscheinungen, welche bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (Ag)$ und bei der Bestimmung der Potentiale von silbernen Elektroden betrachtet werden, führt zu der Folgerung, dafs bei dieser Reaktion Gemische verschiedener Modifikationen des grauen Silbers ausfallen. Dadurch wird die Existenz von mindestens zwei Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers bewiesen.

2. Die Unbeständigkeit des Wärmeeffektes dieser Reaktion ist nicht nur in wässeriger Lösung, sondern auch in gemischten Lösungsmitteln zu beobachten, wie in $^1/_1$ n. H_2SO_4, in 10.5% Mannitlösung und 23.7% wässeriger Glycerinlösung.

Folglich hängt die Bildung der verschiedenen Modifikationen des Silbers bei dieser Reaktion nicht vom Lösungsmittel ab.

Dorpat, Chemisches Universitätslaboratorium, 1./14. April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1908.

Über Ammoniumdoppelchromate.

Von

Max Gröger.

Die Auffindung einer Reihe bisher unbekannter Kaliumdoppelchromate durch die in dieser Zeitschrift[1] schon beschriebenen Methode der Fällung der Metallchloridlösungen mit sehr grofsen Überschüssen gesättigter Kaliumchromatlösung gab Veranlassung zu den im nachfolgenden beschriebenen Versuchen, welche die Darstellung entsprechender Ammoniumsalze zum Zwecke hatten.

Bereitung einer kaltgesättigten Lösung von normalem Ammoniumchromat.

Es ist nicht leicht, eine gesättigte Ammoniumchromatlösung herzustellen, welche weder freies Ammoniak, noch Dichromat enthält. Festes Ammoniumchromat von der erforderlichen Reinheit ist im Handel nicht erhältlich. Versucht man die Lösung durch Vermischen entsprechend konzentrierter Lösungen von Chromtrioxyd und Ammoniak herzustellen, so zeigt sich, dafs dabei so starke Erhitzung eintritt, dafs stets ein Teil der Chromsäure durch Ammoniak reduziert wird. Bei Anwendung verdünnter Lösungen läfst sich dies zwar vermeiden, jedoch ist dann ein Konzentrieren der Lösung ohne Ammoniakverlust nicht durchführbar. Aus diesem Grunde wurde zunächst durch Vermischen verdünnter Lösungen von Chromsäure und Ammoniak in entsprechenden Mengen eine Ammoniumdichromatlösung hergestellt und bis zur Krystallisation verdampft. Die abgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Das so erhaltene Ammoniumdichromat bestand aus rein orangeroten Krystallen. Der feste Rückstand von Chromoxyd, der beim Er-

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 185.

hitzen des Salzes in der Platinschale verblieb, gab an Wasser nichts Lösliches ab, war also frei von fixen Alkalien. Eine Analyse des Salzes ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
CrO_3	79.38	79.33
NH_3	13.55	13.53

Nun wurden von diesem reinen Ammoniumdichromat 400 g abgewogen, in 1200 g Wasser von etwa 30° gelöst und mit der berechneten Menge einer vorher analysierten Ammoniaklösung von der Dichte 0.91 vermischt. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 60°. Der Kolben, welcher die Flüssigkeit enthielt, wurde darauf, um Ammoniakverlust tunlichst zu vermeiden, sofort dicht verschlossen und erkalten gelassen. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die gesättigte Lösung von Ammoniumchromat von der geringen Menge festen Salzes, das sich in gelben Krystallnadeln ausgeschieden hatte, in eine Vorratsflasche abgegossen.

Statt des von der Theorie geforderten Verhältnisses 2 : 1 zwischen NH_3 und CrO_3 wurde bei der Analyse der Lösung das Verhältnis 2 : 1.024 gefunden, es enthielt nämlich bei 20° 1 l der Lösung 67.38 g NH_3 und 202.56 g CrO_3 bzw. 308.3 g $(NH_4)_2CrO_4$.

Diese fast genau doppeltmolare Lösung von Ammoniumchromat wurde für die Mehrzahl der unten beschriebenen Versuche verwendet.

Bei einigen Versuchen (die unten näher bezeichnet sind) kam eine ammoniakalische Lösung zur Benutzung, welche durch Vermischen der eben genannten Lösung mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniaklösung von der Dichte 0.91 und einige Tage später darauffolgende Filtration hergestellt wurde. Filtration war nötig, weil durch den Ammoniakzusatz ein Teil des gelösten Ammoniumchromats ausgefällt wurde.

Bemerkenswert ist, dafs eine Lösung, welche Ammoniak und Chromsäure genau im Molekularverhältnis $2NH_3 : CrO_3$ enthält, nicht rein gelb, sondern ziemlich stark orange gefärbt ist. Man mufs einen ganz beträchtlichen Überschufs von Ammoniak zusetzen, um ihr die reingelbe Färbung zu erteilen, welche eine Kaliumchromatlösung von gleicher Konzentration besitzt. Es geht daraus hervor, dafs auch in sehr konzentrierter Lösung Ammoniumchromat zum Teil schon nach der Gleichung:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \rightleftarrows 2NH_3 + H_2O + (NH_4)_2Cr_2O_7$$

dissoziiert ist.

Darstellung der untersuchten Chromate.

Die Metallsalzlösungen, durch welche aus der kalt gesättigten Ammoniumchromatlösung die Doppelsalze ausgefällt wurden, mufsten, um eine Hydrolyse dieser tunlichst zu vermeiden, möglichst konzentriert genommen werden. In allen Fällen, wo die Löslichkeit des betreffenden Salzes es zuliefs, kamen annähernd doppeltmolare, wo nicht, kalt gesättigte Lösungen zur Verwendung. Von wenigen Ausnahmefällen abgesehen (die unten hervorgehoben sind), wurden bei der Fällung stets in 50 ccm der Ammoniumchromatlösung unter Umrühren 10 ccm der betreffenden Metallsalzlösung eingetropft. Die ausgefallenen Niederschläge wurden erst nach längerer Berührung mit der Mutterlauge von dieser durch Filtration getrennt. Vollständige Trennung war nicht möglich, weil alle diese Niederschläge beim Auswaschen mit Wasser Zersetzung erlitten. Deshalb wurden sie nur auf gehärtetem Filter vor der Pumpe rasch abgesaugt, dann sofort auf einer Platte aus porösem Ton durch Auspressen von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge befreit, sodann auf eine zweite Tonplatte übertragen und auf dieser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Die so erhaltenen Präparate sind im folgenden als Rohniederschläge bezeichnet.

Die Mutterlaugen wurden analysiert. Aus der Zusammensetzung dieser und dem Gehalt der Rohniederschläge an Ammoniumchlorid (bzw. -nitrat oder -acetat) wurde dann die Zusammensetzung der von Mutterlauge frei gedachten Niederschläge, die im folgenden Reinniederschläge genannt werden sollen, berechnet. Diese Berechnung ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, weil das in der anhaftenden Mutterlauge enthaltene Ammoniumchromat beim Eintrocknen unter Ammoniakverlust zum Teil in Ammoniumdichromat übergeht, jedoch ist aus nachstehendem zu ersehen, dafs die Menge der beim Niederschlag verbleibenden Mutterlauge durchweg so gering ist, dafs es ohne Bedeutung ist, ob man das in der eingetrockneten Mutterlauge enthaltene CrO_3 als $(NH_4)_2CrO_4$ oder, wie es bei unten stehenden Beleganalysen immer geschehen ist, als $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in Rechnung setzt.

1. Ammoniumbariumchromat.

Lösungen von Ammoniumchromat und Bariumchlorid von oben angegebener Konzentration vermischt, gaben einen voluminösen hellgelben, anfangs amorphen Niederschlag, der, in Berührung mit der

Mutterlauge bleibend, allmählich krystallinisch wurde. Er bestand dann aus kleinen, im durchfallenden Licht des Mikroskopes blafsgelb erscheinenden, sechsseitigen Täfelchen. Nach zwei Wochen wurde er von der Mutterlauge getrennt und analysiert. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			BaO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
BaO	35.36					
NH_3	8.97	Im Rohniederschlag	1	2.282	2.213	0.016
CrO_3	51.06	In der Mutterlauge	0	0.032	0.032	0.016
NH_4Cl	0.20	Im Reinniederschlag	1	2.250	2.181	0

Danach ist wohl anzunehmen, dafs der Niederschlag im wesentlichen aus der Verbindung: $BaCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$ besteht, welche eine kleine Menge Ammoniumchromat (etwa 0.125 Mol.) durch Adsorption festhält.

Durch Einwirkung von Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten.

Beim Erhitzen hinterläfst sie ein Gemenge von Bariumchromat und Chromoxyd.

2. Ammoniumstrontiumchromat.

Zur Fällung wurde Strontiumchlorid verwendet. Es entstand ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, aus trüben, ziemlich grofsen, kugeligen Krystallaggregaten bestand.

Er blieb in Berührung mit der Mutterlauge unverändert. Seine Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			SrO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
SrO	28.33					
NH_3	9.74	Im Rohniederschlag	1	2.088	2.044	0.028
CrO_3	55.95	In der Mutterlauge	0	0.042	0.042	0.028
NH_4Cl	0.41	Im Reinniederschlag	1	2.046	2.002	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Verbindung: $SrCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$. Durch Wasser wird auch dieses Doppelsalz zerlegt. Beim Glühen hinterläfst es ein Gemenge von Strontiumchromat und Chromoxyd.

3. Ammoniumcalciumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Calciumchlorid und Ammoniumchromat entstand kein Niederschlag. Bei Konzentration der Mischung über Ätzkali im Exsiccator krystallisierte zunächst Am-

moniumchromat aus, während Calciumchromat in der Mutterlauge sich anhäufte. Ein leichtlösliches Doppelsalz von beiden, welches ohne Zweifel darin enthalten war, konnte natürlich auf diesem Wege nicht rein erhalten werden.

4. Ammoniummagnesiumchromat.

Zur Fällung wurde Magnesiumchlorid verwendet. Die Mischung beider Lösungen blieb lange Zeit klar, als aber durch eine Pipette eine Probe davon entnommen wurde, um sie auf ihr Verhalten beim Verdampfen zu untersuchen, begann plötzlich die Ausscheidung prächtig gelber, kleiner, aber gut ausgebildeter Kryställchen. Die ursprüngliche Mischung war also jedenfalls eine in bezug auf diese Krystalle übersättigte Lösung. Die Analyse der Krystalle ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			MgO	: NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
MgO	10.06					
NH_3	8.48	Im Rohniederschlag	1	1.994	1.996	0.025
CrO_3	49.81	In der Mutterlauge	0.002	0.056	0.056	0.025
NH_4Cl	0.34	Im Reinniederschlag	0.998	1.938	1.940	0

Es entsteht somit auch bei dieser Art der Fällung nicht, wie erwartet, ein der Kaliumverbindung $MgCrO_4.K_2CrO_4.2H_2O$ analoges, sondern das schon von Briggs[1] beschriebene Doppelsalz: $MgCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.6H_2O$.

In Wasser ist dieses ohne Zersetzung löslich. Beim Glühen hinterläfst es graues Magnesiumchromit.

5. Ammoniumzinkchromat.

Die Fällung wurde mit Zinkchlorid vorgenommen. Es entstand ein schön orangegelber Niederschlag. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigte sich, dafs dieser aus durchsichtigen, dunkelgelben, fast kugeligen Körnern bestand. Mit der Mutterlauge in Berührung gelassen, blieb er unverändert. Seine Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			ZnO	: NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
ZnO	28.38					
NH_3	10.81	Im Rohniederschlag	1	1.821	1.516	0.012
CrO_3	52.90	In der Mutterlauge	0	0.022	0.022	0.012
NH_4Cl	0.22	Im Reinniederschlag	1	1.799	1.494	0

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages läfst sich gut durch die empirische Formel: $4ZnO.7NH_3.6CrO_3.5H_2O$ wiedergeben.

[1] *Chem. Centrbl.* **1904** I, 1593.

Nimmt man an, dafs er das gesamte NH_3 als $(NH_4)_2CrO_4$ enthält, so mufs man ihn als eine Verbindung von diesem mit basischem Zinkchromat betrachten, nimmt man aber an, dafs er das Zink als normales Chromat enthält, so ist er als eine Ammoniak-Wasserverbindung anzusprechen. Die Erfahrung, dafs eine kalt gesättigte Ammoniumchromatlösung normalen Metallchromaten Chromsäure nicht entzieht, wohl aber Ammoniak an selbe abgeben kann, macht die zweite Annahme zur wahrscheinlicheren. Demnach wäre für diese Verbindung die Formel:

$$4ZnCrO_4.2(NH_4)_2CrO_4.3NH_3.3H_2O$$

anzunehmen.

Ein Niederschlag von ganz ähnlichem Aussehen und auch ähnlichen Eigenschaften wurde schon früher[1] durch Fällung halbmolarer Lösungen von Ammoniumchromat und Zinkchlorid im Volumverhältnis 2 : 1 gewonnen und damals für ein basisches Salz von der Formel: $Zn(OH)(CrO_4.NH_4)$ gehalten, jedoch erscheint jetzt die Annahme, dafs er eine Ammoniak-Wasserverbindung von der Formel: $ZnCrO_4.NH_3.H_2O$ ist, mehr Berechtigung zu haben.

Aus obiger Verbindung leitet sich diese durch Austausch von $2(NH_4)_2CrO_4$ gegen $NH_3.H_2O$ ab.

Als bei der Fällung die ammoniakfreie Ammoniumchromatlösung durch die eingangs erwähnte ammoniakhaltige ersetzt wurde, entstand ein ganz anderer, nicht orange-, sondern reingelber Niederschlag, der aus prismatischen Kryställchen bestand. Dessen Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:		
			ZnO :	NH_3 :	CrO_3
ZnO	21.63				
NH_3	18.12				
CrO_3	54.48	Im Rohniederschlag	1	4.000	2.049

Der Niederschlag ist somit identisch mit der von Briggs[2] zuerst dargestellten Verbindung: $ZnCrO_4.(NH_4)_3CrO_4.2NH_3$.

Durch Wasser werden alle diese Verbindungen unter Abscheidung unlöslichem basischen Zinkchromats zersetzt.

Beim Erhitzen zerstäuben sie. Als Glührückstand verbleibt ein graues Pulver von Zinkchromit.

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien (1904), Bd. 113, Abt. II b, S. 163.

[2] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 1118.

6. Ammoniumcadmiumchromat.

Bei der Fällung kam Cadmiumchlorid zur Anwendung. Bald nach der Mischung begann aus der klaren Lösung ein tiefgelber, voluminöser Niederschlag sich auszuscheiden. Die mikroskopische Prüfung zeigte, dafs er aus Büscheln streifiger Prismen bestand. Blieb der Niederschlag aber mit der Mutterlauge in Berührung, so zerfielen diese allmählich in kleine, undeutlich geformte Krystallkörner. Die Analyse eines Niederschlages, der eine Viertelstunde nach dem Vermischen der Lösungen von der Mutterlauge getrennt worden war, ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			CdO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CdO	30.29					
NH_3	10.74	Im Rohniederschlag	1	2.666	2.052	0.063
CrO_3	48.47	In der Mutterlauge	0	0.087	0.087	0.063
NH_4Cl	0.80	Im Reinniederschlag	1	2.579	1.965	0

Die Analyse eines zweiten Niederschlages, der erst drei Wochen nach der Fällung von der Mutterlauge getrennt wurde, ergab hingegen:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			CdO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CdO	46.45					
NH_3	7.02	Im Rohniederschlag	1	1.137	1.136	0.023
CrO_3	41.15	In der Mutterlauge	0	0.038	0.038	0.023
NH_4Cl	0.44	Im Reinniederschlag	1	1.099	1.098	0

Nimmt man abermals an, dafs die Niederschläge normales Cadmiumchromat enthalten, so mufs man sie wieder als Ammoniak-Wasserverbindungen betrachten:

$$2CdCrO_4.2(NH_4)_2CrO_4.NH_3.3H_2O \text{ und}$$
$$CdCrO_4.NH_3.H_2O.$$

Der Übergang der ersten Verbindung in die zweite erfolgt durch Austritt von Ammoniumchromat und Wasser unter gleichzeitiger Aufnahme von Ammoniak.

Ersetzt man bei der Fällung wieder die ammoniakfreie Lösung durch die schon erwähnte ammoniakhaltige, so erhält man sofort einen hellgelben, aus prismatischen Kryställchen bestehenden Niederschlag des durch Briggs[1] bekannt gewordenen Salzes: $CdCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$, wie nachstehende Analyse des Rohniederschlages zeigt:

[1] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 1118.

	Gefunden:	Berechnet:
CdO	—	30.95
NH_3	16.33	16.43
CrO_3	48.91	48.27
H_2O	—	4.35

Auch diese Salze hinterlassen nach wiederholter Behandlung mit Wasser schliefslich einen unlöslichen Rückstand von basischem Cadmiumchromat.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter lebhafter Gasentwickelung, grünlichgraues Cadmiumchromit als Glührückstand hinterlassend.

7. Mercuridiammoniumchromat.

Die doppeltmolare Lösung von Mercurinitrat, die zur Fällung diente, wurde durch Auflösung von 8.64 g Quecksilberoxyd in 6 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.4 und Verdünnen der Lösung auf 20 ccm bereitet.

Es fiel ein krystallinischer, in seiner Hauptmasse rein gelber Niederschlag, der jedoch auch eine kleine Menge dunkler, orange gefärbter Teilchen einschlofs, die erst nach einigen Tagen, nach wiederholtem Durchschütteln des Niederschlages mit der Mutterlauge, verschwanden. Erst, als bei mikroskopischer Untersuchung der Niederschlag einheitlich erschien, wurde er von der Mutterlauge getrennt und analysiert. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			HgO	: NH_3	: CrO_3	: NH_4NO_3
HgO	56.78					
NH_3	8.30	Im Rohniederschlag	1	1.853	1.156	0.037
CrO_3	30.43	In der Mutterlauge	0	0.071	0.071	0.037
NH_4NO_3	0.77	Im Reinniederschlag	1	1.782	1.085	0

Eine Formel, welche diese Zusammensetzung genügend genau wiedergibt, läfst sich nicht aufstellen. Dafs daran nicht etwa ein Analysenfehler die Schuld trägt, wurde durch eine mit aller Sorgfalt angestellte Wiederholung des Versuches und der Analyse festgestellt. Es bleibt demnach nur übrig, anzunehmen, dafs der Niederschlag trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit nicht einheitlich ist. Höchstwahrscheinlich besteht er der Hauptsache nach aus Mercuridiammoniumchromat: $Hg(NH_3)_2CrO_4 + H_2O$. (Ein analog zusammengesetztes Mercuridiammoniumsulfat: $Hg(NH_3)_2SO_4 + H_2O$ [1] ist bereits bekannt.)

[1] Graham-Otto, Lehrbuch, 5. Aufl., III, S. 1141.

Beim Erhitzen zersetzt er sich unter Feuererscheinung. Als Glührückstand verbleibt reines Chromoxyd.

Wird der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgezogen, so lange noch Ammoniumchromat in Lösung geht, so bleibt schliefslich ein schwefelgelber Rückstand, der immer noch gebundenes Ammoniak enthält. Ein so dargestelltes Präparat gab bei der Analyse:

	Prozente:
HgO	86.15
CrO_3	10.93
NH_3	1.15

welche Zahlen der empirischen Formel: $12HgO.3CrO_3.2NH_3.3H_2O$ ziemlich gut entsprechen.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser und der vorgenannten Verbindung sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

8. Ammoniumkupferchromat.

Zur Fällung wurde Kupferchlorid verwendet. Bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchromat wurde das von Briggs[1] entdeckte Salz: $CuCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$ als grünlich gelbbrauner, aus mikroskopisch kleinen, aber gut ausgebildeten Prismen bestehender Niederschlag erhalten, wie nachstehende Analyse des Rohniederschlages zeigt:

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	21.69	21.75
NH_3	18.52	18.62
CrO_3	54.72	54.70
H_2O	—	4.93

Bei Anwendung der ammoniakfreien Lösung entstand ein mehr gelbbrauner Niederschlag. Mikroskopische Betrachtung liefs erkennen, dafs dieser neben einer überwiegenden Menge kleiner Prismen auch geringe Mengen formloser Teile enthielt. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:				
			CuO :	NH_3 :	CrO_3 :	H_2O :	NH_4Cl
CuO	22.21						
NH_3	17.22	Im Rohniederschlag	1	3.614	1.942	0.891	0.123
CrO_3	54.24	In der Mutterlauge	0	0.188	0.188	0	0.123
NH_4Cl	1.85	Im Reinniederschlag	1	3.426	1.754	0.891	0
H_2O (a. d. Diff.)	4.48		oder 1.168	4.000	2.048	1.041	0

[1] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 1118.

Es ist ersichtlich, dafs dieser Niederschlag aus einem Gemenge obiger Verbindung mit wenig basischem Kupferchromat besteht.

In Berührung mit Wasser unterliegt auch dieses Salz der Hydrolyse.

Beim Erhitzen findet unter Feuererscheinung plötzliche Zersetzung statt. Als Glührückstand verbleibt grauschwarzes Kupferchromit.

9. Ammoniumnickelchromat.

Zur Fällung wurde Nickelchlorür verwendet. Um einheitliche Niederschläge zu erzielen, mufste hier von dem sonst bei allen Fällungen eingehaltenen Volumverhältnis 5 : 1 der doppeltmolaren Lösungen abgegangen werden.

Durch Vermischen von 50 ccm der Ammoniumchromatlösung mit 20 ccm der Nickelchlorürlösung entstand zunächst eine klare Flüssigkeit, aus welcher in kurzer Zeit grüne Krystalle in grofser Menge ausfielen. Die danach über den Krystallen stehende braungrüne, anfangs klare Lösung begann sich bald zu trüben und einen dunkelrotbraunen Niederschlag abzuscheiden.

Bei einem zweiten ebenso durchgeführten Versuch wurden die grünen Krystalle sofort nach ihrer Abscheidung abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und rasch zwischen Filtrierpapier abgepreſst. Die sogleich darauf vorgenommene Analyse ergab, dafs sie aus der durch Briggs[1] bekannt gewordenen Verbindung: $NiCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4 . 6H_2O$ bestanden:

	Gefunden:	Berechnet:
NiO	17.20	17.17
NH_3	7.88	7.83
CrO_3	45.90	46.01
H_2O	—	28.99

Um bei der Fällung die Bildung dieser Verbindung zu verhüten, mufste ein sehr grofser Überschufs von Ammoniumchromat verwendet werden. Es wurden deshalb bei einem dritten Versuche in 50 ccm der Ammoniumchromatlösung nur 5 ccm der Nickellösung einfliefsen gelassen. Aus der anfangs klaren Mischung schied sich bald ein rotbrauner, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehender Niederschlag aus, der nach einigen Tagen von der Mutterlauge getrennt und untersucht wurde. Die Analyse ergab:

[1] *Chem. Centrbl.* **1904** I, 1593.

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			NiO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
NiO	19.64					
NH_3	16.40	Im Rohniederschlag	1	3.659	2.124	0.038
CrO_3	55.93	In der Mutterlauge	0	0.124	0.124	0.038
NH_4Cl	0.53	Im Reinniederschlag	1	3.535	2.000	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$2NiCrO_4.2(NH_4)_2CrO_4.3NH_3.H_2O.$$

Mit verdünnterer Nickelchlorürlösung wurde schon früher einmal [1] ein ammoniakärmerer, wasserreicherer Niederschlag:

$$NiCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.NH_3.H_2O$$

von ganz gleichem Aussehen erhalten.

Auch die von Briggs [2] aufgefundene Verbindung:

$$NiCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3$$

wurde als dunkelrotbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, als bei der Fällung statt der ammoniakfreien die ammoniakhaltige Ammoniumchromatlösung benutzt wurde, wie aus nachstehender Analyse des Rohniederschlages zu ersehen ist:

	Gefunden:	Berechnet:
NiO	20.45	20.69
NH_3	18.35	18.87
CrO_3	55.11	55.44
H_2O	—	4.99

Bei der Einwickung genügend grofser Mengen Wasser werden diese Verbindungen wieder unter Abscheidung unlöslichen basischen Nickelchromates zersetzt.

Beim Erhitzen zerstäuben sie, als Glührückstand verbleibt grünlichgraues Nickelchromit.

10. Ammoniumkobaltchromat.

Zur Fällung wurde Kobaltchlorür verwendet. Es entstand ein sehr dunkel rotbrauner Niederschlag. Die mikroskopische Untersuchung liefs erkennen, dafs er aus eckigen undurchsichtigen Körnchen bestand. Auch nach längerer Berührung mit der Mutterlauge trat eine sichtbare Änderung des Niederschlages nicht ein. Von

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 354.

[2] *Chem. Centrbl.* **1903** I, 380.

der Mutterlauge getrennt und lufttrocken geworden, hatte er eine dunkel bräunlichkirschrote Färbung. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekulargewicht:			
			CoO :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4Cl
CoO	28.69					
NH_3	9.15	Im Rohniederschlag	1	1.404	1.376	0.015
CrO_3	52.67	In der Mutterlauge	0	0.028	0.028	0.015
NH_4Cl	0.31	Im Reinniederschlag	1	1.376	1.348	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$3CoCrO_4.(NH_4)_2CrO_4.2NH_3.3H_2O.$$

Durch Wasser wird auch diese Verbindung zersetzt, ebenso durch Erhitzen. Der Glührückstand ist grünschwarzes Kobaltchromit.

11. Ammoniumsilberchromat.

Zur Fällung diente Silbernitrat. Es entstand zunächst ein rotbrauner Niederschlag, der aber, mit der Mutterlauge in Berührung bleibend, sehr bald lebhaft orangerot sich färbte. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien er dann aus granatbraunen eckigen Körnchen zusammengesetzt. Nach drei Wochen wurde er von der Mutterlauge getrennt. Der lufttrocken gewordene Niederschlag hatte eine lebhaft rote Färbung. Die Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			Ag_2O :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4NO_3
Ag_2O	60.27					
NH_3	3.02	Im Rohniederschlag	1	0.682	1.343	0.015
CrO_3	34.95	In der Mutterlauge	0	0.030	0.030	0.015
NH_4NO_3	0.31	Im Reinniederschlag	1	0.652	1.313	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$3Ag_2CrO_4.(NH_4)_2CrO_4.$$

Bei einem zweiten in gleicher Art durchgeführten Versuch wurde die schon mehrfach erwähnte ammoniakhaltige Ammoniumchromatlösung verwendet. Es fiel derselbe Niederschlag, aber in viel kleinerer Menge aus. Dessen Analyse ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			Ag_2O :	NH_3 :	CrO_3 :	NH_4NO_3
Ag_2O	60.35					
NH_3	3.04	Im Rohniederschlag	1	0.685	1.346	0.014
CrO_3	35.08	In der Mutterlauge	0.003	0.021	0.021	0.014
NH_4NO_3	0.29	Im Reinniederschlag	0.997	0.664	1.325	0

In der Mutterlauge war noch ein grofser Teil dieser Verbindung gelöst und krystallisierte beim Verdunsten über Ätzkali im Exsiccator in kleinen granatroten, anscheinend hexagonalen Krystallen aus.

Durch Einwirkung von Wasser wird dieses Doppelsalz ebenfalls zersetzt, Ammoniumchromat und Spuren von Silberchromat gehen in Lösung, während reines Silberchromat als dunkel rotbrauner Niederschlag zurückbleibt. Die Analyse eines solchen Rückstandes ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Ag_2O	69.62	69.85
CrO_3	30.15	30.15

Bei mäfsig starkem Erhitzen zerfällt Ammoniumsilberchromat unter Gasentwickelung und Zurücklassung eines Gemenges von Silberchromat und Chromoxyd.

Ammoniumsilberchromat ist ohne Zweifel eine wahre chemische Verbindung, da es in verschiedenen Darstellungen von konstanter Zusammensetzung und in zwar kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen erhalten worden ist. Wegen seiner grofsen Ähnlichkeit mit einem schon früher[1] beschriebenen Kaliumsilberchromat wird es jetzt fraglich, ob nicht auch dieses als eine Verbindung von der Formel: $3Ag_2CrO_4.K_2CrO_4$ zu betrachten und der damals gefundene Mehrgehalt an Kaliumchromat (etwa 0.06 Mol. K_2CrO_4 auf 1 Mol. Ag_2CrO_4) durch Adsorption zu erklären ist.

12. Ammoniumbleichromat.

Zur Fällung wurde eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat verwendet. Es fiel zunächst ein schön gelber voluminöser, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, amorpher Niederschlag, der in mehrwöchentlicher Berührung mit der Mutterlauge körnig wurde. Die Analyse des lufttrockenen Niederschlages ergab:

	Prozente:		Molekularverhältnis:			
			PbO :	NH_3 :	CrO_3 :	$NH_4C_2H_3O_2$
PbO	46.64					
NH_3	7.00	Im Rohniederschlag	1	1.959	2.020	0.006
CrO_3	42.32	In der Mutterlauge	0	0.009	0.009	0.006
$NH_4C_2H_3O_2$	0.10	Im Reinniederschlag	1	1.950	2.011	0

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$PbCrO_4.(NH_4)_3CrO_4.$$

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 190.

Durch Einwirkung von Wasser wird auch diese Verbindung zersetzt. Beim Erhitzen tritt Verstäubung ein; der Glührückstand ist ein Gemenge von Bleichromat und Chromoxyd.

Vergleicht man das Verhalten gesättigter Lösungen von Kaliumchromat und Ammoniumchromat gegen die konzentrierten Lösungen der in den Bereich dieser Untersuchung gezogenen, fast durchwegs zweiwertigen Metalle, so zeigt sich, dafs von jenen Metallen, welche Ammoniakverbindungen nicht zu bilden imstande sind, nur drei (Sr, Ba, Pb) in beiden Fällen wasserfreie Doppelsalze analoger Zusammensetzung, die anderen (Ca, Mg) aber Kaliumsalze mit 2 Mol. und Ammoniumsalze mit 6 Mol. Wasser bilden. Jene Metalle aber, welche die Neigung haben Ammoniakverbindungen zu bilden, verhalten sich gegen beide Reagenzien ganz verschieden. Kaliumchromat gibt Doppelsalze der allgemeinen Formel: $K_2CrO_4.MCrO_4.2H_2O$ (Mn, Ni, Co, Zn, Cd), Ammoniumchromat hingegen Ammoniak- oder Ammoniak-Wasserverbindungen der normalen Chromate (Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co), nur das einwertige Silber macht eine Ausnahme. Diese Verschiedenheit hat ohne Zweifel ihre Ursache in der Dissoziation des Ammoniumchromats:

$$2(NH_4)_2CrO_4 \rightleftharpoons 2NH_3 + H_2O + (NH_4)_2Cr_2O_7.$$

Was die Konstitution dieser Doppelsalze betrifft, so ist Briggs[1] der Ansicht, dafs den in Wasser unzersetzt löslichen Doppelsalzen mit 6 Mol. Wasser eine andere Konstitution zuzuschreiben ist als den durch Wasser unter Abscheidung unlöslicher basischer Salze zersetzlichen mit 2 Mol. Wasser. Für die von ihm aufgefundenen ammoniakalischen Doppelchromate von der allgemeinen Formel $R_2M(CrO_4)_2.2NH_3$ nimmt er im Sinne von Werners Theorie die Konstitution:

$$\left[R_2CrO_4 \cdots M\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]CrO_4$$

an und ist geneigt auch den Doppelsalzen: $R_2M(CrO_4)_2.2H_2O$ eine analoge Konstitution zuzuschreiben, welcher Meinung Verfasser, namentlich in Hinblick auf die einander sehr ähnlichen Nickelverbindungen:

[1] *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 249.

$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 2NH_3$
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . 1^1/_2 NH_3 . {}^1/_2 H_2O$
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 . NH_3 . H_2O$
$KNi(CrO_4)_2 . 2H_2O$

sich anschliefst.

Der oben beschriebenen Cadmiumverbindung: $CdCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4 . {}^1/_2 H_2O . 1^1/_2 NH_3$ kann man dieselbe Konstitution zuschreiben, während für die Verbindungen: $ZnCrO_4 . NH_3 . H_2O$ und $CdCrO_4 . NH_3 . H_2O$ die Konstitution:

$$\left[M \begin{matrix} NH_3 \\ H_2O \end{matrix} \right] CrO_4$$

anzunehmen ist.

Nach der grofsen Ähnlichkeit der Chromate und Sulfate der Alkalimetalle wäre, wie Briggs hervorhebt, zu erwarten, dafs die Chromate von Kupfer, Zink und Cadmium leichtlösliche krystallwasserhaltige, den entsprechenden Sulfaten isomorphe Verbindungen sind, während sie tatsächlich, wie Schulze [1] gezeigt hat, wasserfrei und nicht ohne Zersetzung löslich sind. Briggs ist geneigt, diese Abweichung der tatsächlichen von den vermuteten Eigenschaften durch eine Polymerisation der Chromate zu erklären, welche nach ihm auch die für normale Chromate ungewöhnliche Färbung von Silber- und Mercurochromat bedingen soll. Die Existenz der bei vorliegender Untersuchung aufgefundenen Doppelverbindung:

$$3Ag_2CrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$$

macht das Vorhandensein einer polymeren Form des Silberchromats: $(Ag_2CrO_4)_3$ sehr wahrscheinlich und dürfte geeignet sein, diese Ansicht zu stützen. Auch die Komplexe $[2ZnCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4]$ und $[3CoCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4]$ in den oben beschriebenen Ammoniak-Wasserverbindungen scheinen auf eine Polymerisation der betreffenden Chromate hinzudeuten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 148.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1908.

Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat.

Von

F. A. Gooch und Ernest A. Eddy.[1]

Vor fast 50 Jahren gab Schaffgotsch[2] die Ammoniumcarbonatmethode zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien an. Nach diesem Verfahren wird die sehr konzentrierte Lösung der Sulfate, Nitrate oder Chloride von Magnesium, Natrium und Kalium mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt. Der voluminöse Niederschlag wird von einem Überschufs des Fällungsmittels angegriffen und löst sich bisweilen selbst auf, bald aber bildet sich krystallinisches Ammonium-Magnesiumcarbonat.

Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcarbonat gewaschen, getrocknet und stark geglüht. In Abwesenheit von Kaliumsalzen kann man den Rückstand sofort als Magnesiumoxyd glühen und aus dem Filtrat die Natriumsalze durch Verdampfung bestimmen. Wenn jedoch neben dem Natriumsalz ursprünglich auch noch Kalium vorhanden ist, so mufs das geglühte Magnesiumoxyd ausgewaschen und vor der Wägung nochmals geglüht werden, während die Waschwässer zu dem Filtrat hinzuzufügen sind, das den gröfseren Teil der Alkalien enthält.

Als Schaffgotsch dieses Verfahren veröffentlichte,[3] war es gebräuchlich, bei der Analyse gröfsere Materialmengen zu verwenden als jetzt, und die an die Ergebnisse gestellten Anforderungen waren

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ann. Phys.* **104** (1858), 482.

[3] Eine ähnliche Methode wurde von H. Weber, *Jahresber. d. Chem.* 1858, 606, angegeben.

nicht so weitgehend. Bei acht vollständigen Bestimmungen, auf die SCHAFFGOTSCH sein Verfahren basierte, beliefen sich die Gewichte der Salze auf 1.75—3.69 g und die Menge des verwendeten Magnesiumoxyds betrug ungefähr 0.6 g, während das Gewicht des gefundenen Magnesiums um 0.007—0.0082 g abwich mit einem mittleren Fehler von 0.6 %.

Obwohl diese Resultate den modernen Erfordernissen eines guten analytischen Verfahrens nicht entsprechen, ist die Methode neuerdings doch von WÜLFING[1] für Gesteinsanalysen empfohlen und angewendet und von HILLEBRAND[2] erwähnt worden. Es schien uns deswegen wünschenswert, die Methode nochmals einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen und zu diesem Zwecke wurde die folgende Arbeit unternommen.

Experimentelles.

SCHAFFGOTSCHS Reagens wurde hergestellt durch Auflösen von 230 g Ammoniumcarbonat in 180 ccm Ammoniumhydroxyd, Verdünnen der Lösung zu einem Liter und Filtrieren.

Eine Lösung von Magnesiumchlorid wurde nach dem folgenden Verfahren bereitet. 20 g reines Magnesiumoxyd wurde mit etwas weniger Salpetersäure behandelt als zur vollständigen Auflösung erforderlich war. Die so erhaltene Lösung verdünnte man etwas, erhitzte zum Sieden und filtrierte sie zur Entfernung von Spuren der Elemente der Eisengruppe. Aus diesem Filtrat wurde der gröfsere Teil des Magnesiums durch konzentriertes Ammoniumcarbonat gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, gewaschen und beinahe in Salpetersäure gelöst. Die Flüssigkeit, die etwas nicht aufgelöstes Magnesiumcarbonat enthielt, kochte man zuerst und filtrierte sie sodann zur Entfernung von Spuren der Elemente der Calciumgruppe, worauf man sie wieder mit Ammoniumcarbonat behandelte, um das Magnesiumcarbonat auszufällen. Das unlösliche Magnesiumcarbonat wurde gewaschen, in einer möglichst geringen Menge von Salzsäure gelöst, und der Gehalt der passend verdünnten Lösung in der Weise bestimmt, dafs man abgemessene Mengen in einem grofsen Platintiegel mit Schwefelsäure abdampfte, den Überschufs der Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen auf einem Radiator vertrieb und den Rückstand von Magnesiumsulfat

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2214.
[2] *U. S. Geol. Sur. Bulletin* **30**, 149.

zur Gewichtskonstanz brachte. Mit dem Reagens von SCHAFFGOTSCH und der Lösung vom bekannten Gehalt an reinem Magnesium wurden nun die folgenden Versuche durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Versuchen zusammengestellt, die ausgeführt wurden, um die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumcarbonats in einem Überschufs des Reagenzes bei ganzer und bei halber Konzentration zu bestimmen. Bestimmte Mengen der Magnesiumchloridlösung wurden in einem Becher von 250 ccm Inhalt fast zur Trockne verdampft und die angegebene Menge des Fällungsmittels hinzugefügt. Das Gemisch rührte man heftig um, bis der flockige Niederschlag verschwunden war, und die Bildung des krystallisierten Doppelcarbonats begonnen hatte, sodann liefs man es wenigstens 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Filtertiegel abfiltriert, wobei man das Filtrat zur vollständigen Überführung ohne Anwendung anderer Flüssigkeit benutzte, sodann wurde er getrocknet, geglüht und als Magnesiumoxyd gewogen. Das Filtrat behandelte man mit Phosphorsalz und filtrierte, nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, über Asbest in einem gewogenen Filtriertiegel ab, wusch den Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser, trocknete, glühte und brachte ihn zur Wägung. Die Gewichtszunahme des Tiegels wurde als Magnesiumpyrophosphat betrachtet und auf Magnesiumoxyd umgerechnet. Bei den Versuchen unter A wurde SCHAFF-

Tabelle 1.

MgO, angew. als $MgCl_2$ g	Gef. MgO g	Fehler in MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ im Filtrat g	Volumen d. Fällungsmittels ccm	Vol. des beim Waschen benutzt. Reagenz. ccm
			A		
0.0029	0.0000	−0.0029	0.0024	100	—
0.0289	0.0286	−0.0003	0.0007	10	—
0.1444	0.1430	−0.0014	0.0006	50	—
0.1444	0.1427	−0.0017	0.0009	50	50
			B		
0.0034	0.0000	−0.0034	0.0033	100	—
0.0342	0.0342	−0.0000	0.0002	10	—
0.1708	0.1694	−0.0014	0.0012	50	—
0.1708	0.1696	−0.0012	0.0012	50	—
0.1708	0.1698	−0.0010	0.0020	50	25
0.1708	0.1683	−0.0025	0.0024	100	10
0.1708	0.1670	−0.0038	0.0043	200	10

GOTSCHs Reagens in seiner ursprünglichen Konzentration angewendet; bei den Versuchen unter B benutzte man ein Reagens von der halben Konzentration.

Diese Versuche zeigen klar, dafs das Ammonium-Magnesiumcarbonat in der SCHAFFGOTSCHschen Lösung merklich löslich ist, wenn diese in der ursprünglichen Konzentration zur Verwendung kommt, und dafs die Löslichkeit in der verdünnteren Lösung noch gröfser ist. Hieraus ergibt sich dann, dafs eine genaue Trennung des Magnesiums von den Alkalien bei einem angemessenen Lösungsvolumen ohne Abänderung des Verfahrens nicht möglich ist. Es wurde deswegen der Einflufs von Alkoholzusätzen untersucht, und nach einer Reihe von Vorversuchen wurden Analysen ausgeführt, bei denen als Fällungsmittel eine Lösung zur Verwendung kam, die hergestellt war durch Sättigen eines Gemisches von 180 ccm Ammoniumhydroxyd, 800 ccm Wasser und 900 ccm absolutem Alkohol mit Ammoniumcarbonat und Abfiltrieren des ungelösten Ammoniumcarbonats nach einigen Stunden. Bei den Versuchen der Tabelle 2 (A) wurden abgemessene Mengen der Magnesiumchloridlösung fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer bestimmten Menge der alkoholischen Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nach dem Umrühren und Stehen über Nacht wurden die Niederschläge über Asbest im Platinfiltertiegel filtriert, mit dem Fällungsmittel ausgewaschen, getrocknet, stark geglüht und gewogen. Die Filtrate prüfte man wie vorher auf gelöstes Magnesium nach der Phosphatmethode. Bei den Versuchen von Tabelle 2 (B) wurde ein gleiches Volumen Alkohol zu der angewandten Magnesiumchloridlösung

Tabelle 2.

MgO, angew. als $MgCl_2$ g	Gef. MgO g	Fehler in MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ g	Ursprüngliches Vol. ccm	Vol. des zugesetzten Alkohols ccm	Vol. d. Fällungsmittels ccm	Vol. d. beim Waschen benutzten Lösg. ccm
			A				
0.1444	0.1446	+0.0002	0.0001	—	—	50	—
0.1444	0.1449	+0.0005	0.0000	—	—	100	—
0.1444	0.1445	+0.0001	0.0000	—	—	100	50
0.1444	0.1445	+0.0001	0.0000	—	—	100	50
			B				
0.1444	0.1443	−0.0001	0.0000	50	50	50	—
0.1444	0.1440	−0.0004	0.0002	50	50	50	—

hinzugefügt und zu diesem Gemische kam als Fällungsmittel ein Volumen der gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniumcarbonat, das ebenso grofs war, wie das Volumen der angewandten Lösung. Der Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht wie bei den früheren Versuchen. Das Filtrat wurde wie vorher auf Magnesium geprüft.

Aus den Resultaten unter A dieser Tabelle ergibt sich, dafs die Fällung des Magnesiums durch 100 ccm gesättigter ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung mit 50% Alkohol vollständig ist. Aus den Resultaten unter B scheint hervorzugehen, dafs die Fällung in 150 ccm einer $^1/_3$gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, die 50% Alkohol enthält, ziemlich vollständig ist.

In Tabelle 3 sind die Einzelheiten einiger Versuche enthalten, bei denen die Trennung des Magnesiums von den Alkalien versucht wurde nach demselben Verfahren, wie bei den Versuchen in Tabelle 2 angewandt wurde. Bei den Versuchen unter A erfolgte die Fällung der Magnesiumchlorid-Alkalichloridlösung nach sehr starker Konzen-

Tabelle 3.

Angew. MgO g	Angew. NaCl g	Angew. KCl g	Angew. NH_4Cl g	Gef. MgO g	Fehler im MgO g	MgO, gef. als $Mg_2P_2O_7$ g	Vol. d. wässerigen Lösung ccm	Vol. d. zugesetzten Alkohols ccm	Vol. des Fällungsmittels ccm	Vol. d. beim Auswaschen benutzten Lösung ccm	Zeitdauer des Stehens in Min.
				A							
0.1444	—	0.1	—	0.1455	+0.0011	0.0000	1—2	—	100	50	über Nacht
0.1444	0.1	—	—	0.1446	+0.0002	0.0000	1—2	—	100	50	
				B							
0.1444	—	0.1	—	0.1445	+0.0001	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.1	—	0.1444	0.0000	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	0.1	—	—	0.1445	+0.0001	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	0.1	—	—	0.1449	+0.0005	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	0.2	—	—	0.1449	+0.0005	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.2	—	0.1461	+0.0017	0.0000	50	50	50	50	20
0.1444	—	—	3.0	0.1444	0.0000	0.0001	50	50	50	50	20
0.1444	—	—	3.0	0.1447	+0.0003	0.0002	50	50	50	50	20
				C							
0.1444	0.2	—	—	0.1446	+0.0002	0.0002	50	50	50	50	20
0.1444	—	0.2	—	0.1442	−0.0002	0.0002	50	50	50	50	20

tration mit der gesättigten ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung von 50% Alkohol. Bei den Versuchen unter B wurde ein gleiches Volumen absoluter Alkohol der wässerigen Magnesiumchlorid-Alkalichloridlösung hinzugefügt und dieses Gemisch mit der gesättigten ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung von 50% Alkohol versetzt. Bei den Versuchen unter C erfolgte die Fällung wie bei B. Dann wurde aber nach dem Abgiefsen der obenstehenden Flüssigkeit durch die Asbestschicht eines gewogenen Platinfiltertiegels der Niederschlag im Glase durch Erwärmen mit möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und wie zuerst gefällt. Der zweite Niederschlag wurde auf derselben Asbestschicht gesammelt, durch die die klare Flüssigkeit abgegossen war, sodann geglüht und gewogen. Die Filtrate prüfte man wie bei den früheren Versuchen auf gelöste Magnesia. Bei Versuchen, wo die Filtration nach 20 Minuten stattfand, erwies es sich als ratsam, die Flüssigkeit wenigstens 5 Minuten nach Zusatz des Fällungsmittels heftig zu rühren, um die Krystallisation zu beschleunigen.

Offenbar sind die Ergebnisse aller Verfahren sehr gut, aber es ist zweckmäfsiger, Alkohol zu einer wässerigen Lösung zu setzen, als diese einzudampfen und den Rückstand zu behandeln. Zweimalige Fällung ist ratsam, wenn grofse Alkalimengen vorhanden sind. Für Substanzmengen, die den hier behandelten vergleichbar sind, ist das Verfahren schnell ausführbar und einfach. Die Lösung der Magnesium- und Alkalisalze wird auf ein Volumen von ca. 50 ccm gebracht, mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol versetzt und durch Zusatz von 50 ccm der ammoniakalischen, gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat, die 50% Alkohol enthält, gefällt. Das Gemisch bleibt 20 Minuten stehen, wobei man 5 Minuten lang rührt. Ist die ursprünglich vorhandene Menge des Alkalisalzes klein, so kann man sogleich den Niederschlag auf Asbest im Filtertiegel sammeln, mit dem Fällungsmittel auswaschen, trocknen, glühen und als Magnesiumoxyd wägen. Ist die ursprüngliche Menge des Alkalisalzes grofs, so kann man den Niederschlag von Spuren Alkali befreien, indem man die Flüssigkeit durch ein Asbestfilter abgiefst, den Niederschlag löst und wie zuerst ausfällt. Dieser zweite Niederschlag, der auf dem ersten Filter gesammelt wird, hinterläfst beim Glühen praktisch reines Magnesiumoxyd.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen.

Von

P. Pfeiffer und M. Tilgner.

Bei der grofsen Analogie, die zwischen Halogeniden und Rhodaniden herrscht, ist zu erwarten, dafs Jodadditionen an Rhodanide existieren werden, die den Perjodiden an die Seite zu stellen sind. Auf die Richtigkeit dieser Vermutung weist schon die Tatsache hin, dafs sich Jod fast ebenso leicht, mit braunroter Farbe in einer wässerigen Lösung von Rhodankalium auflöst, wie in einer solchen von Jodkalium. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, ein Jodadditionsprodukt des Rhodankaliums in gut krystallisierter, fester Form zu isolieren. Ebenso negativ verlief der Versuch, Jod an das Luteorhodanid $[Co\,en_3](SCN)_3$ anzulagern. Das Hauptprodukt der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jod auf diesen Körper ist das Perjodid $[Co\,en_3]J_3, J_4$, welches in Form von diamantglänzenden, tiefschwarzen, kompakten Krystallen erhalten wurde; es ist identisch mit dem aus Luteojodid dargestellten Perjodid $[Co\,en_3]J_3, J_4$.

Dagegen führte die nähere Untersuchung der Reaktion zwischen Jod und Tetrapyridinkobaltorhodanid, $CoPy_4(SCN)_2$, zu dem gewünschten Resultat. Diese Reaktion ist schon vor einiger Zeit von J. Sand[1] studiert worden. Nach ihm bildet sich beim Erwärmen des Pyridinkobaltorhodanids mit einer alkoholischen Jodlösung und Auskochen des primär entstandenen Produktes mit Wasser ein braunes Salz, das stereo-isomer mit dem pfirsichblütfarbenen Ausgangsmaterial ist. Dieses Ergebnis können wir nicht bestätigen. Es ist uns nie gelungen, das braune Salz jodfrei zu erhalten; auch liefs es sich durch einfaches Umkrystallisieren aus Pyridin in die pfirsichblütfarbene Verbindung zurückverwandeln. Nähere Einzelheiten hierüber befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

In dem primären Einwirkungsprodukt von Jod auf das Pyridinkobaltorhodanid lassen sich leicht schöne, kompakte, schwarze

[1] *Ber.* **36** (1903), 1436.

Krystalle erkennen; dieselben haben sich bei der näheren Untersuchung als das Jodadditionsprodukt: $CoPy_4(SCN)_2J_4$ herausgestellt. In betreff der Konstitution dieses Körpers war es nun a priori denkbar, dafs hier ein Perjodid des Dirhodanatotetrapyridinkobaltijodids $[CoPy_4(SCN)_2]J$ vorlag, zumal ja Sand [1] gezeigt hat, dafs aus dem Tetramminkobaltorhodanid mit Jod in der Tat das Dirhodanatotetraminkobaltijodid $[Co(NH_3)_4(SCN)_2]J$ entsteht. Aber schon die Tatsache, dafs das Jodadditionsprodukt durch Einwirkung einer Mineralsäure sofort die wässerige Lösung eines einfachen Kobaltosalzes gibt, [2] und beim Erhitzen etwa 2 Moleküle Pyridin und den bei weitem gröfsten Teil seines Jodgehaltes verliert, spricht entschieden gegen diese Ansicht. Vor allem aber zeigt die Existenz der analogen Nickelverbindung $Ni^{II}Py_4(SCN)_2J_4$,[3] dafs ein Jodadditionsprodukt des Tetrapyridinkobaltorhodanids vorliegt; denn Nickel bildet bekanntlich keine Salze, die sich von dreiwertigen Metall ableiten. [4]

Das Nickelrhodanidperjodid besteht ganz wie die entsprechende Kobaltverbindung aus glänzenden, schwarzen, kompakten Krystallen; beim Erhitzen gibt auch dieses Salz etwa 2 Moleküle Pyridin und den gröfsten Teil des Jodgehaltes ab.

Aus den bisher erörterten experimentellen Befunden läfst sich noch ein Schlufs auf die Konstitution der beiden Tetrapyridinmetallrhodanide ziehen. Wie oben gezeigt worden ist, werden die jonogenen Rhodanreste des Luteokobaltrhodanids $[Co\,en_3](SCN)_3$ durch Erwärmen des Salzes mit einer alkoholischen Jodlösung zerstört, während hingegen die beiden Salze $CoPy_4(SCN)_2$ und $NiPy_4(SCN)_2$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen stabil sind und einfach je 2 Jodmoleküle addieren. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dafs die Rhodanreste in den letzteren beiden Verbindungen primär keinen Ionencharakter haben, also direkt an das Kobalt- resp. Nickelatom gebunden sind. Es kommen demnach den pyridin-

[1] l. c.

[2] Schon bei gewöhnlicher Temperatur.

[3] Über eine neue Methode zur Gewinnung der Verbindung $NiPy_4(SCN)_2$ siehe den experimentellen Teil.

[4] Es hat also das koordinativ mit Pyridin verbundene Kobalt wenig Neigung in den dreiwertigen Zustand überzugehen; im Gegensatz dazu sind die Tetramminkobaltisalze sehr stabil. Das stimmt mit den Erfahrungen von Werner und Feenstra, *Ber.* **39** (1906), 1541, über die Stabilitätsverhältnisse der Salze $[CoPy_4Cl_2]X$ überein; letztere gehen schon beim Kochen mit Salzsäure in Kobaltosalze über.

haltigen Verbindungen die Konstitutionsformeln $\left[Co^{II}\begin{matrix}Py_4\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$ resp. $\left[Ni^{II}\begin{matrix}Py_4\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$ zu, welche sie als koordinativ gesättigte Derivate zweiwertiger Metalle erscheinen lassen. Für das Tetrapyridinkobaltorhodanid hat schon SAND diese Konstitutionsformel aufgestellt und begründet.

Zu den Jodadditionen an Rhodanatosalze gehören auch die von NORDENSKJÖLD [1] dargestellten Verbindungen $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]K, J$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4), J$. Da NORDENSKJÖLD keine Jodanalysen mitteilt und beim NH_4-Salz nur angibt, dafs die Jodbestimmungen wechselnde Werte gaben, so haben wir die Zusammensetzung eines dieser Salze, und zwar des Ammoniumsalzes kontrolliert. Wir können die NORDENSKJÖLDsche Formel des Jodadditionsproduktes durchaus bestätigen; auch das Resultat einer Jodbestimmung harmoniert mit derselben.

Bemerkenswerterweise besitzen die beiden NORDENSKJÖLDschen Salze auf 1 Molekül der Rhodanatoverbindung nur 1 Atom Jod. Da nun aber nach den bisherigen Erfahrungen die Perhalogenide ganz allgemein Additionen von Halogenmolekülen an Salzmoleküle darstellen, also zur Klasse der Molekularverbindungen gehören, so müssen wir die NORDENSKJÖLDschen Formeln verdoppeln. Die beiden Jodadditionen lassen sich dann als Anlagerungen von 2 Molekülen eines Tetrarhodanatodiamminchromiats an 1 Molekül Jod auffassen, entsprechend den Formeln:

$$\{[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]K\}_2J_2 \text{ und } \{[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)\}_2J_2.$$

Es wurde auch versucht Jod an die den Tetrarhodanatodiammin-chromiaten verwandte Verbindung $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3], H_2O$ zu addieren; es gelang jedoch nicht eine Anlagerung zu erzielen. [2]

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Jod auf Tetrapyridinkobaltorhodanid.

a) Darstellung und Eigenschaften des Perjodids, $[CoPy_4(SCN)_2] + 2J_2$.

Man gibt zu 15 ccm Alkohol 2 g Tetrapyridinkobaltorhodanid [3] und 4 g Jod; dann kocht man das Ganze 1—2 Stunden lang am

[1] *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 132.

[2] Siehe auch NORDENSKJÖLD, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 133.

[3] Das Tetrapyridinkobaltorhodanid wurde sowohl nach der Methode von

Rückflufskühler und giefst das Reaktionsprodukt in eine Krystallisierschale. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mehrfach aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Perjodid bildet glänzende, kompakte, schwarze Krystalle.[1] Es ist in Wasser fast unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer, viel leichter in warmem Alkohol. Spielend löslich ist es in Aceton, und zwar mit gelbbrauner Farbe.

Beim längeren Aufbewahren an der Luft zersetzt sich das Jodadditionsprodukt, die Krystalle werden dann matt. Erhitzt man es auf 100°, so tritt Pyridin- und Jodverlust ein; der grünlichgelbe Rückstand hat nur noch einen geringen Jodgehalt.

Verreibt man das Perjodid mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht sofort eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe auf Zusatz von Wasser in gelb umschlägt; schüttelt man dann mit Chloroform, so wird die wässerige Schicht fast farblos und das Chloroform färbt sich tief violett.

Analyse:

0.1050 g Substanz gaben 0.0165 g $CoSO_4$.
0.1151 g Substanz gaben 0.0177 g $CoSO_4$.
0.1408 g Substanz gaben 0.0641 g $BaSO_4$.
0.1414 g Substanz gaben 0.0652 g $BaSO_4$.
0.1160 g Substanz gaben 0.0542 g $BaSO_4$.
0.1408 g Substanz gaben 0.1328 g AgJ.
0.1414 g Substanz gaben 0.1324 g AgJ.
0.1160 g Substanz gaben 0.1086 g AgJ.
0.1157 g Substanz gaben 8.8 ccm N (724 mm, 21°).

Ber.:	**Co** 5.91		**S** 6.41			**J** 50.85			**N** 8.41
Gef.:	**Co** 5.98	5.85	**S** 6.25	6.33	6.42	**J** 50.98	50.61	50.60	**N** 8.41

b) Untersuchung des braunen Sandschen Salzes.

Je 5 g des pfirsichblütfarbenen Tetrapyridinkobaltorhodanids wurden mit absolutem Alkohol überschichtet und dann 1.4 g Jod hinzugegeben. Nachdem das Ganze etwa 10—15 Minuten lang auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt worden war, wurde

Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 304, wie auch nach der von Sand, *Ber.* **36** (1903), 1443, dargestellt.

[1] Dieselben haben wechselnde Formen; zum Teil sind sie von rhombischen Flächen begrenzt.

die Flüssigkeit abkühlen gelassen. Es schied sich ein Haufenwerk verschiedenartiger Krystalle ab; sie wurden abgesaugt und gehörig mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus einem Gemenge von mehr oder minder braun gefärbten prismatischen Nadeln und dicken, kompakten, fast schwarzen Krystallen; er wurde auf Ton an der Luft getrocknet und mit wenig Wasser ausgekocht. Dann wurde schnell filtriert, der Rückstand nochmals ausgekocht und dieser Prozefs so lange wiederholt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Im ganzen wurden so etwa 100 g des Ausgangsmateriales verarbeitet.

Der erste und zweite Wasserauszug ergaben beim Erkalten eine Abscheidung von kleinen, braunen Krystallen; aus den übrigen krystallisierten etwas bräunlich gefärbte, rote Nadeln aus. Die braune Substanz bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, glänzende, braune Krystalle von etwas nadeligem Habitus, deren Kanten gebogen waren. Der Jodgehalt dieser braunen Krystalle betrug 2.5 %. Nachdem sie noch dreimal aus Alkohol umkrystallisiert worden waren, hatte ihre Farbe eine hellere Nuance angenommen; gleichzeitig war der Jodgehalt auf 0.8 % gefallen.

Auch die bräunlich gefärbten roten Nadeln wurden dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; sie konnten dann von dem Ausgangsmaterial kaum noch unterschieden werden; ihr Jodgehalt war ganz minimal, er betrug nur etwa 0.3 %.

Um nun die braunen Krystalle (mit dem Jodgehalt 0.8 %) völlig zu reinigen, wurden sie aus wenig warmem Pyridin umkrystallisiert. Es entstand eine rote Lösung, aus der sich beim Erkalten in sehr guter Ausbeute schöne rote Nadeln absetzten; die Mutterlauge derselben war gelb gefärbt und enthielt offenbar die in den braunen Krystallen vorhandene Verunreinigung. Die Farbennuance der roten Nadeln stimmte mit der des Ausgangsmateriales gut überein; in diesen Krystallen lag unverändertes Tetrapyridinkobaltorhodanid vor.

Aus diesen Daten läfst sich wohl unzweifelhaft entnehmen, dafs das braune Salz von Sand kein Isomeres des roten (pfirsichblütfarbenen) Tetrapyridinkobaltorhodanids ist, sondern in der Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht, welches durch eine braungefärbte Beimengung verunreinigt ist.

Analysendaten:

1. Braunes Salz, einmal aus Alkohol krystallisiert.

0.1153 g Substanz gaben 0.0054 g AgJ.
0.1153 g Substanz gaben 0.1097 g $BaSO_4$.

Gef.: 2.53 % J 13.06 % S.

2. Braunes Salz, dreimal aus Alkohol krystallisiert.

0.1470 g Substanz gaben 0.0022 g AgJ.
0.1470 g Substanz gaben 0.1472 g $BaSO_4$.

Gef.: 0.81 % J 13.75 % S

3. Rotes Salz (erhalten aus den letzten Wasserextrakten), dreimal aus Alkohol krystallisiert.

0.1359 g Substanz gaben 0.0008 g AgJ.
0.1359 g Substanz gaben 0.1335 g $BaSO_4$.

Gef.: 0.32 % J 13.49 % S.

Für $CoPy_4(SCN)_2$ berechnet sich 13.03 % S.

2. Einwirkung von Jod auf Tetrapyridinnickelrhodanid.

Das Tetrapyridinnickelrhodanid $NiPy_4(SCN)_2$ ist zuerst von H. Grossmann und Fr. Hünseler[1] dargestellt worden. Wir haben dieses Salz nach einer Methode erhalten, die der Reitzensteinschen Gewinnungsweise des Tetrapyridinkobaltorhodanids[2] nachgebildet ist.

Man löst 20 g käufliches Nickelchloridhydrat in 50 ccm heifsem Alkohol und gibt eine Lösung von 16.4 g Rhodankalium in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser hinzu. Die noch warme Flüssigkeit wird dann sofort mit 100 ccm Pyridin versetzt und das Ganze gut durchgeschüttelt, worauf sich fast momentan ein hellgrüner Niederschlag absetzt. Derselbe wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die kleinen grünen Nädelchen des Tetrapyridinnickelrhodanids. Die Ausbeute an dem Salz ist gut; durch eine Schwefelbestimmung wurde seine Zusammensetzung kontrolliert.

0.1446 g Substanz gaben 0.1392 g $BaSO_4$.

Ber. für $NiPy_4(SCN)_2$: 13.04 % S. Gef.: 13.22 % S.

[1] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 361.
[2] *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 298.

Zur Darstellung des Jodadditionsproduktes überschichtet man 4.9 g Tetrapyridinnickelrhodanid mit 15 ccm Alkohol und gibt 7.6 g Jod hinzu. Das Gemisch wird nun etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler erwärmt, dann wieder abgekühlt und in eine Krystallisierschale gebracht. Nachdem der gröfste Teil des Alkohols verdunstet ist, scheiden sich dunkelfarbige Krystalle ab, die auf Ton abgepreſst und aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so das Perjodid in Form glänzender, kompakter, schwarzer Krystalle,[1] die sehr dem Additionsprodukt des Jods an das Tetrapyridinkobaltorhodanid gleichen. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet.

Das Perjodid zersetzt sich beim längeren Aufbewahren an der Luft, indem die Oberfläche der Krystalle matt wird. Erhitzt man das Perjodid auf 100°, so verliert es Pyridin und den bei weitem gröfsten Teil des Jodgehaltes. In Wasser ist der Körper fast unlöslich; ebenso löst er sich nur schwer in kaltem Alkohol und Äther; dagegen ist er in Pyridin gut mit braungelber Farbe löslich. Verreibt man das Perjodid mit halbkonzentrierter Salzsäure, so tritt Zersetzung ein.

Analyse der lufttrockenen Substanz, $[NiPy_4(SCN)_2] + 2J_2$:

0.1176 g Substanz gaben 0.0088 g NiO.
0.1250 g Substanz gaben 0.0100 g NiO.
0.1486 g Substanz gaben 0.1389 g AgJ.
0.1041 g Substanz gaben 0.0982 g AgJ.
0.1486 g Substanz gaben 0.0670 g $BaSO_4$.
0.1041 g Substanz gaben 0.0502 g $BaSO_4$.
0.1135 g Substanz gaben 9 ccm N (725 mm, 23°).

Ber.:	**Ni**	5.88		**J**	50.87		**S**	6.41		**N**	8.41
Gef.:	**Ni**	5.88	6.29	**J**	50.53	50.99	**S**	6.19	6.62	**N**	8.72

3. Einwirkung von Jod auf Ammonium-tetrarhodanatodiamminkobaltiat.[2]

Man versetzt eine heifse Lösung von 1 g des Ammoniumsalzes $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]NH_4$[3] in 20 ccm Wasser mit einer heifsen Lösung von 1 g Jodammonium und 0.3 g Jod in 12 ccm Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich dann das Additionsprodukt

[1] Sie zeigen vielfach rhombische Begrenzungsflächen.

[2] Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 132.

[3] Reinecke, *Ann.* **126** (1863), 113. — Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 130.

$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)$, J in schönen, braunen Hexaedern ab. Man wäscht die Krystalle mit Benzol und trocknet sie auf einer Tonplatte. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5 g.

Das Jodid ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erhitzen mit Wasser tritt Lösung unter Zersetzung ein. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht, besser noch in Pyridin. Erhitzt man das Salz auf 100°, so erfolgt nur geringer Gewichtsverlust (2 %).

Analyse des Salzes, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)$, J:

0.2156 g Substanz gaben 0.0344 g Cr_2O_3.
0.1302 g Substanz gaben 0.0679 g AgJ.
0.1479 g Substanz gaben 0.2891 g $BaSO_4$.

Ber.:	Cr	11.25	J	27.42	S 27.64
Gef.:	Cr	10.93	J	28.19	S 26.84

Es wurden auch verschiedene Versuche angesetzt, um an den Trirhodanatokörper $[Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3]$, H_2O[1] Jod zu addieren; dieselben verliefen jedoch sämtlich negativ. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung dieser Verbindung löst keine nennenswerten Mengen Jod auf; dagegen vermag eine heifse, konzentrierte Lösung derselben Jod aufzunehmen; kühlt man aber dann ab, so krystallisiert einfach ein Gemenge von Jod und dem Trirhodanatokörper aus.

4. Perjodid des Triäthylendiaminkobaltijodids, $[Co\,en_3]J_3, 2J_2$.

a) Darstellung aus dem Luteorhodanid, $[Co\,en_3](SCN)_3$.[2]

Man versetzt 2 g Luteorhodanid mit 6 g Jod und 80 ccm Alkohol und erhitzt das Ganze etwa 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler. Dann kühlt man ab und filtriert. Aus dem tiefschwarzen Filtrat scheidet sich zunächst ein hellbraunes Pulver ab; dasselbe wird entfernt und die Flüssigkeit weiter verdunsten gelassen. Allmählich krystallisiert dann das Luteoperjodid in schönen, tiefschwarzen, diamantglänzenden tafel- oder mehr nadelförmigen Krystallen aus. Man wäscht sie mit etwas Alkohol und trocknet sie auf einer Tonplatte.

Das so erhaltene Perjodid ist schwefelfrei; es besitzt nach der Analyse die Formel $[Co\,en_3]J_7$.

[1] Nordenskjöld, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 137.

[2] Darstellung des Salzes $[Co\,en_3](SCN)_3$ siehe Pfeiffer und Gassmann, *Ann.* **346** (1906), 61.

Analyse:

0.1445 g Substanz gaben 0.0206 g $CoSO_4$.
0.1360 g Substanz gaben 0.1978 g AgJ.

Ber.:	**Co**	5.23	**J**	78.81
Gef.:	**Co**	5.42	**J**	78.62

Dasselbe Perjodid entsteht, wenn man den obigen Versuch dahin abändert, dafs man auf 2 g Luteorhodanid 5 g Jod und 50 ccm 50%igen Alkohol nimmt. Der Schwefelgehalt der so dargestellten Krystalle betrug nur 0.7%; nachdem das Salz einmal aus heifsem Wasser umkrystallisiert worden war, liefs sich kein Schwefel mehr nachweisen.

Analyse des nicht aus Wasser umkrystallisierten Perjodids:

0.1348 g Substanz gaben 0.0202 g $CoSO_4$.
0.1448 g Substanz gaben 0.2068 g AgJ.
0.1516 g Substanz gaben 0.0077 g $BaSO_4$.

Ber.:	**Co**	5.23	**J**	78.81	**S**	0.00
Gef.:	**Co**	5.70	**J**	77.20	**S**	0.70

Analyse des umkrystallisierten Perjodids:

0.1395 g Substanz gaben 0.2028 g AgJ.
0.1623 g Substanz gaben 0.0000 g $BaSO_4$.

Ber.:	**J**	78.81	**S**	0.00
Gef.:	**J**	78.58	**S**	0.00

b) Darstellung aus dem Luteojodid, $[Co\,en_3]J_3$.[1]

Man löst 10 g Jodkalium in 55 ccm Wasser und gibt 2 g Luteojodid und 3.3 g Jod hinzu; das Ganze erhitzt man 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflufskühler. Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen und beim Verdunstenlassen des Lösungsmittels kleine schwarze Krystalle ab, die jedoch noch stark verunreinigt sind. Man reinigt das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser. Das so erhaltene Perjodid ist mit dem aus Luteorhodanid dargestellten identisch. Es bildet ebenfalls tafel- bis nadelförmige, diamantglänzende, schwarze Krystalle.

[1] Pfeiffer und Gassmann, *Ann.* **346** (1906), 60.

In Pyridin ist das Perjodid gut mit gelber Farbe löslich; ebenso löst es sich in Alkohol mit gelber Farbe auf; beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein.

Analyse:

0.1686 g Substanz gaben 0.0228 g $CoSO_4$.
0.1387 g Substanz gaben 0.0195 g $CoSO_4$.
0.1407 g Substanz gaben 0.2051 g AgJ.
0.1166 g Substanz gaben 0.1703 g AgJ.

Ber.:	Co	5.23		J	78.81
Gef.:	Co	5.14	5.35	J	78.80 78.95

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1908.

Das Atomgewicht des Radiums.

Von

T. E. Thorpe, C. B., LL. D., F. R. S.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Obwohl eine ausgedehnte Diskussion, basiert auf Überlegungen spektroskopischer Art und auf die vermutete Art der Entstehung, über den Platz des Radiums im System der Elemente und demnach auch über das Atomgewicht stattgefunden hat, ist bisher doch nur eine einzige direkte experimentelle Bestimmung dieses Wertes bekannt geworden, welche wir der Entdeckerin des Elementes, Frau Curie verdanken. Ihre zuerst im Jahre 1902 veröffentlichten Beobachtungen wurden mit ungefähr 90 mg des Chlorids ausgeführt und ergaben den Wert 225 als Mittel von drei ziemlich übereinstimmenden Versuchen.[2]

Im Herbste des letzten Jahres hat Frau Curie der französischen Akademie diese Ergebnisse einer zweiten Reihe von Bestimmungen mitgeteilt. Diese waren mit viel gröfseren Mengen des sorgfältig gereinigten Chlorids (ungefähr 4 dcg) ausgeführt worden und ergaben den Wert 226.2 als Mittel von drei genau übereinstimmenden Bestimmungen (Ag = 107.8; Cl = 35.4).[3]

Im Jahre 1906 stellte die österreichische Regierung auf Ansuchen von Sir William Huggins, dem damaligen Präsidenten der Gesellschaft und infolge der Unterstützung durch das freundliche Interesse, das S. Kgl. Hoheit, der Prinz von Wales, dieser Angelegenheit entgegenbrachte, etwa 500 kg Pechblende-Rückstände von der Joachimsthaler Grube der Royal Society zur Verfügung. Diese Rückstände wurden Herrn Armet de Lisle zur Aufarbeitung

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] *Ann. chim. phys.* **30** (1903), 99.

[3] *Compt. rend.* **145** (1907), 422; Le Radium, Oktober 1907.

in seiner Fabrik in Nogent-sur-Marne übersandt, der sie nach dem Verfahren behandeln sollte, welches er bei dem Material benutzt hatte, das Herrn und Frau Curie für ihre Versuche diente. Die Kosten für diese beiden Zwecke wurden aus einer Stiftung bestritten, die von Goldsmiths' Company der Royal Society im Jahre 1904 für die Zwecke der Radiumforschung überwiesen war.

Die Rückstände besafsen in der Form, wie Herr Armet de Lisle sie empfing, eine Radioaktivität, die etwa $2^1/_2$ mal so grofs war, wie die des Urans.

Bei dem von Herrn Armet de Lisle ausgeführten Extraktionsprozefs wurden etwa 413 g praktisch wasserfreies Bariumchlorid gewonnen, in dem soviel Radiumchlorid enthalten war, dafs das Salz eine Radioaktivität besafs, die die des Urans 560mal übertraf.

Dieses Salz wurde der Royal Society im Herbste 1906 zugestellt und mir dann im Januar 1907 mit dem Ersuchen übergeben, das Radiumchlorid daraus herzustellen, und wenn möglich eine Neubestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes vorzunehmen.

Im Hinblick auf die bereits erwähnte Diskussion, welche damals über die Beziehung des Radiums zu gewissen anderen Elementen stattfand, schien dies zu jener Zeit die vorteilhafteste Anwendung zu sein, für die man das Radiumsalz nach der Extraktion verwenden konnte. Als ich das Barium-Radiumchlorid erhielt, war es deutlich cremefarbig, und die Flasche in der es enthalten war, zeigte violette Färbung.

Die Extraktionsmethode war im wesentlichen dieselbe, die ursprünglich Frau Curie angewandt und in ihrer Untersuchung beschrieben hatte,[1] nämlich systematische fraktionierte Krystallisation, zuerst aus Wasser und dann aus Salzsäure von zunehmender Konzentration, bis schliefslich die konzentrierteste Säure zur Verwendung kam, welche man durch Destillation herstellen konnte. Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt; die Säure wurde in einer Platinretorte destilliert und in einer Platinflasche aufbewahrt. Die Krystallisationen fanden zuerst in Porzellan, dann in Jenaer Glas und schliefslich, als die radioaktive Substanz sich immer mehr konzentrierte, in Gefäfsen aus geschmolzenem Quarz statt. Alle Vorsichtsmafsregeln waren getroffen, um Verluste und Zufälle zu vermeiden, und um das Radium nicht zu verlieren, falls noch Unfälle ein-

[1] l. c.

treten sollten. Mit Befriedigung kann festgestellt werden, dafs die ganze Reihe der Extraktionsoperationen, die 9400 Krystallisationen umfafsten, ohne Unfall verlief.

Für die liebenswürdige Aufklärung über einige Einzelheiten des Verfahrens zur Isolierung des Radiumsalzes habe ich Frau Curie meinen Dank auszusprechen. Bei Beginn unseres Briefwechsels teilte sie mir mit, was ich zu jener Zeit nicht wufste, dafs sie gerade mit demselben Problem beschäftigt wäre, und inzwischen hat sie, wie bereits erwähnt, die Ergebnisse ihrer Bestimmungen veröffentlicht. Frau Curie war jedoch so freundlich, die Hoffnung auszusprechen, dafs ich die Untersuchung, zu der ich aufgefordert worden war, fortsetzen möge, da es wünschenswert schien, das wahre Atomgewicht des Elementes mit aller erreichbaren Genauigkeit kennen zu lernen.

Während ich im Herbst 1907 noch mit der Isolation des Radiumchlorids aus dem von Herrn Armet de Lisle hergestellten Material beschäftigt war, erhielt ich eine weitere kleine Radiummenge von der Royal Society. Das Material, welches deutschen Ursprunges war, hatte man in Cambridge gekauft, und zwar fand die Erwerbung unter Mitwirkung von Prof. Liveing statt. Das Material sollte Radiumbromid sein; als man es jedoch aus der Metallkapsel, in der es seit 1903 aufbewahrt war, entfernte, erwies es sich als völlig unlöslich im Wasser. Bei der Behandlung mit reiner verdünnter Bromwasserstoffsäure ging es leicht in Lösung. Das bei der Verdunstung erhaltene Salz wurde Herrn Professor Rutherford übersandt, der sich freundlichst bereit erklärt hatte, einige Messungen der Radioaktivität, deren ich bedurfte, auszuführen. Er schätzte die Menge des vorhandenen Radiums als 33 mg Radiumbromid äquivalent. Das Salz wurde vorsichtig in Chlorid verwandelt und durch wiederholte Krystallisation aus starker Salzsäure gereinigt.

Spuren von Blei hängen dem so durch Chlorwasserstoffsäure gereinigtem Radiumchlorid dauernd an. Frau Curie war so freundlich, meine Aufmerksamkeit besonders auf diesen Punkt zu lenken, und dementsprechend wurde dann Sorge dafür getragen, dies Metall zu entfernen. Als praktisch die gesamte radioaktive Substanz in wenige Gramme des Materiales konzentriert war, wurde es in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und unter Ausschlufs von Luft mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es bildete sich ein kleiner Niederschlag von Bleisulfid. In die Flüssigkeit wurde weiter Schwefelwasserstoff

eingeleitet, das Bleisulfid durch Filtration entfernt und das Filtrat trocken gedampft, worauf dann der Rückstand mit starker Salzsäure behandelt und die Fraktionierung wieder aufgenommen wurde. Dafs der Niederschlag aus Bleisulfid bestand, wurde durch seine Umwandlung in das gelbe Jodid bewiesen.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Das Atomgewicht wurde festgestellt durch Bestimmung der Silberchloridmenge, die man aus einer gewogenen Menge des wasserfreien Radiumchlorids erhielt; das Prinzip dieses Verfahrens ist bereits von Frau Curie benutzt worden.

Da es sehr unwahrscheinlich war, dafs die Menge Radiumsalz, die mir zur Verfügung stand, sich auf ein Dezigramm belaufen würde, so war es durchaus erforderlich, die Ausführung der Bestimmungen so anzuordnen, dafs die Fehler des Verfahrens soweit wie irgend möglich eingeschränkt wurden. Dementspechend wurde eine Methode erdacht, bei welcher die Gesamtheit der Operationen, also Trockne und Wägen des Radiumchlorids, Fällung, Waschung, und Wägung des Silberchlorids in ein und demselben Gefäfs ausgeführt werden konnten, wodurch die Notwendigkeit zur Überführung des Silbersalzes und zur Trennung durch einen der gewöhnlichen Filtrationsprozesse vermieden war.

Das Gefäfs, in dem diese Operationen stattfanden, bestand aus einem dünnen Glasrohr, mit konischem Boden, das mit einem hohlen, gut eingeschliffenen Stopfen versehen war. Es hatte eine Kapazität von ungefähr 15 ccm und war so leicht, wie sich mit der erforderlichen Stärke verträglich erwies. Am Wagebalken konnte es eventuell durch dünne Platindrähte aufgehängt werden. Bei allen Wägungen diente eine fast gleiche Flasche von nahezu demselben Gewicht und demselben Inhalt, die in gleicher Weise aufgehängt war, als Tara. Die Wägungen wurden ausgeführt auf einer sehr empfindlichen Wage mit Armen von 4 Zoll Länge, die eine Maximalbelastung von 12 g trug, und mit leichten Steigbügelschalen versehen war. Ich bin Herrn Oertling für die Überlassung der Wage verbunden. Es war ein schön gearbeitetes Instrument von grofser Empfindlichkeit und bemerkenswerter Konstanz der Angaben. (Fig. 1.)

Die Gewichte waren auch von Oertling hergestellt; sie wurden vor der Benutzung mit den Normalgewichten, die dem Goverment Laboratory gehören, verglichen.

Für die Bestimmungen wurde ein besonderer Raum reserviert und hergerichtet. Es war ein kleines Zimmer in einem der oberen Stockwerke des Goverment Laboratory mit einem hölzernen Parkettfufsboden. Die Wände des Gebäudes waren einer sehr schwachen Erschütterung ausgesetzt, die durch eine kleine Dampfmaschine im Keller hervorgerufen war. Deswegen wurde die Platte, die die Wage

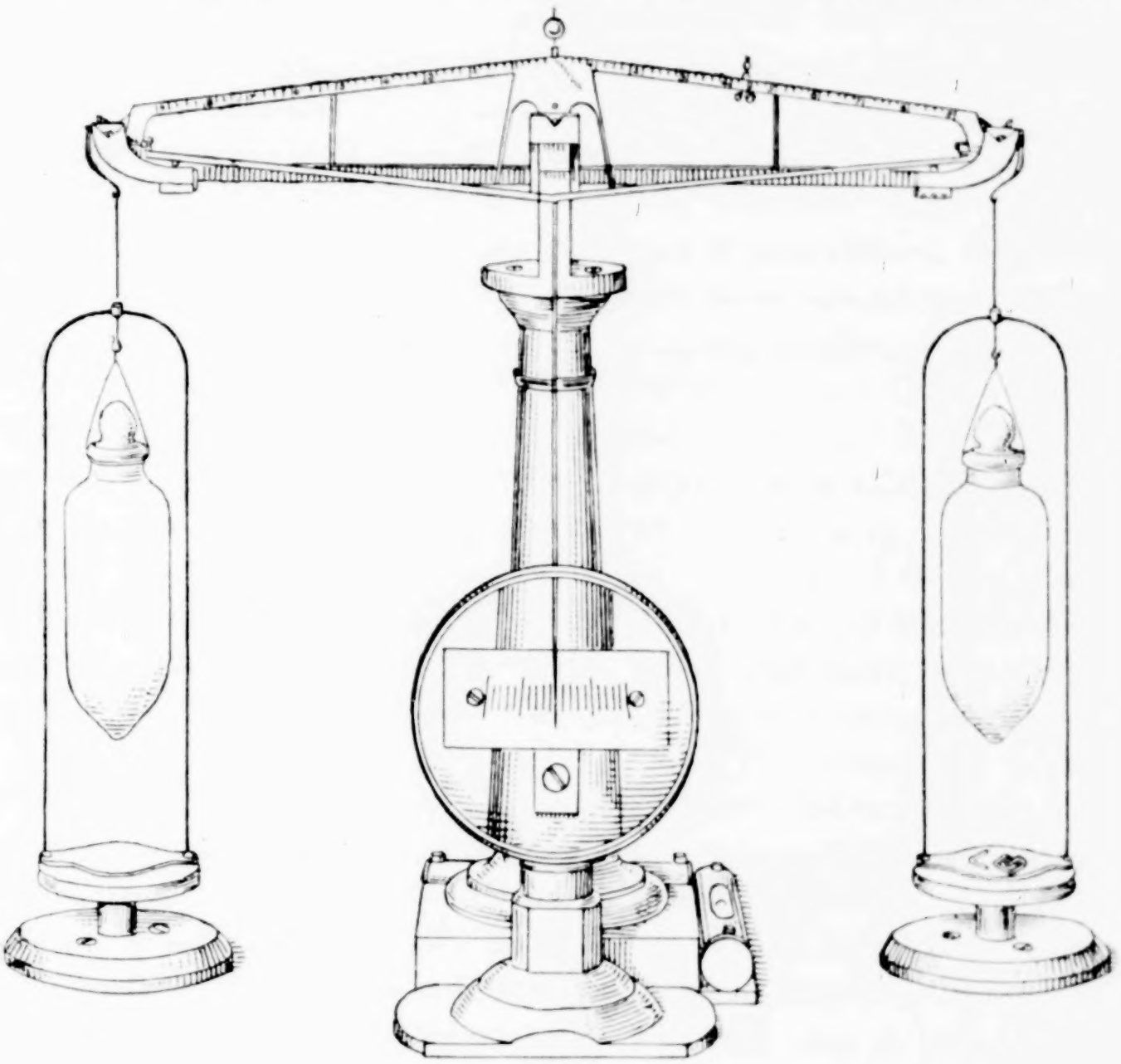


Fig. 1.

trug, nicht wie allgemein üblich, in die Wand geschraubt, sondern direkt auf den Boden gesetzt, der in Folge seiner Konstruktion weniger erschüttert wurde als die Wände. Die Beine des Tisches standen auf Paketen von Filtrierpapier und ebenso auch die Niveauschraube des Wagegehäuses. Unter diesen Umständen war die Wage vollständig erschütterungsfrei und das Niveau blieb während der ganzen Untersuchung durchaus konstant.

Die Wägungen wurden nach der Vibrationsmethode ausgeführt und der Nullpunkt vor und nach jeder Bestimmung festgestellt.

Der Gang der Untersuchungen war folgender: Die kleinen Glasgefäfse und ihre Tara wurden zuerst in einem Luftbad eine Stunde lang auf 150° erhitzt und blieben dann über Nacht in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen. Hierauf wurden sie gegen einander in der beschriebenen Weise gewogen. Das vorher bei 140—150° getrocknete Chlorid wurde mit Hilfe eines Platinspatels aus dem Bergkrystallgefäfs, in dem es enthalten war, in das Glasgefäfs übergeführt und dieses nebst seiner Tara nochmals eine Stunde lang in einem Luftbade auf 150° erhitzt, und nachdem das Ganze über Nacht im Exsiccator mit Phosphorpentoxyd gestanden hatte, nochmals gewogen. Hierauf löste man das Chlorid in 2 ccm destilliertem Wasser, säuerte die Lösung mit zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure (1 : 4) an, erwärmte und mischte mit einem geringen Überschufs von Silbernitratlösung, die Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Schütteln aus einer engen Bürette, die Ablesungen auf $^1/_{50}$ ccm gestattete, hinzugefügt wurde. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden war, wurde sie wieder mit der Silbernitratlösung geprüft, um die Vollständigkeit der Ausfällung sicherzustellen, und nachdem sie 18 Stunden an einem warmen Platze gestanden hatte, wobei sich das Silberchlorid vollständig auf den Boden des konischen Teiles des Gefäfses abgesetzt hatte, wurde die klare obenstehende Lösung mit Hilfe eines capillaren Glasrohres abgezogen.

Dieses geschah zweckmäfsig in der Weise, wie in Fig. 2 dargestellt ist. Das Gefäfs *a* mit dem Silberchlorid wurde auf einem kleinen verschiebbaren Tisch *b* gestellt, dessen Höhe durch Zahnstange und Trieb *c* festgestellt werden konnte, so dafs das Ende des ausgezogenen Capillarhebers, der aus Thermometerrohr bestand, bis auf 1 oder 2 mm über den Niederschlag von Silberchlorid gebracht werden konnte. Durch schwaches Saugen bei *e* wurde der Heber in Gang gesetzt und die bei weitem gröfste Menge der Flüssigkeit konnte in die Flasche *f* übergesaugt werden, ohne dafs die geringste Gefahr bestand, dafs der Niederschlag aufgerührt wurde. (Fig. 2.)

Der Tisch wurde dann niedriger gestellt und das Ende des Hebers sowie die inneren Wände des Gefäfses mit einem feinen Strahl von heifsem, destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde das Waschwasser, dessen Menge 4—5 ccm betrug, wie vorher übergesaugt und das Verfahren wiederholt. Nach jedem Zusatze von heifsem Wasser wurde das Gefäfs

mit dem Silberchlorid sorgfältig geschüttelt und der Niederschlag mit einem feinen Platindraht aufgelockert, so dafs er gehörig mit dem Waschwasser in Berührung kam. Wie bekannt, zeigt Silberchlorid, das durch Stehen körnig geworden ist, wenig oder keine Tendenz, lösliche Stoffe einzuschliefsen und kann leicht ausgewaschen

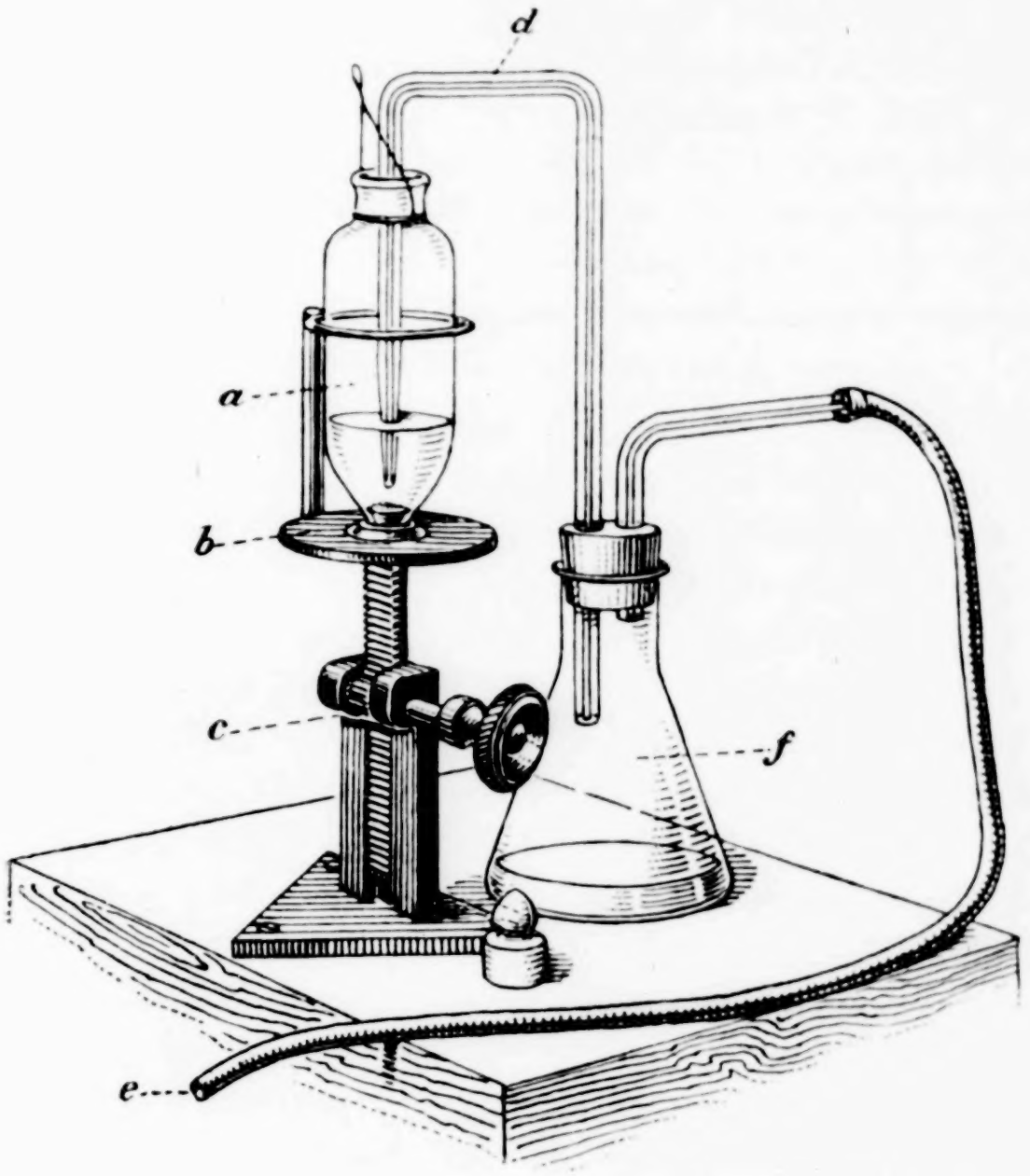


Fig. 2.

werden. Sowohl das Ende des Hebers wie auch der Platindraht wurden immer mit einem Strahl von heifsem Wasser gewaschen und sorgfältig mit einer Linse geprüft. In keinem Falle aber konnte irgend welch anhaftendes Silberchlorid festgestellt werden. Die übergesaugte Flüssigkeit war stets vollkommen klar.

Nimmt man an, dafs wir 100 mg löslicher Substanz in 4 ccm der klaren über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit haben, und dafs wir 3.5 ccm bei jeder der oben beschriebenen Operationen abhebern, so kann man leicht berechnen, dafs die Menge der

gelösten Substanz bereits nach der dritten Operation wahrscheinlich zu gering ist, um mit der Wage wahrgenommen werden zu können.

Die folgende Tabelle zeigt, wie schnell die lösliche Substanz durch systematisches Waschen in der beschriebenen Weise entfernt wird.

Die ursprüngliche Lösung enthält	100	mg
Nach der 1. Dekantation verbleibende Flüssigkeit	12.5	„
„ dem 1. Waschen „ „	1.56	„
„ „ 2. „ „ „	0.19	„
„ „ 3. „ „ „	0.02	„
„ „ 4. „ „ „	0.003	„
„ „ 5. „ „ „	0.0004	„

Da das gefällte Silberhaloid auf diese Weise immer 6mal ausgewaschen wurde, so kann man annehmen, dafs es praktisch von allen löslichen Substanzen befreit war.

Natürlich trug man dafür Sorge, das Silberchlorid vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen, und soweit wie möglich wurden alle Operationen in einem photographischen Dunkelraume ausgeführt, der dem für die Untersuchung bestimmten kleinen Laboratorium benachbart war. Einerlei welche Vorsichtsmafsregeln getroffen wurden, um gewöhnliches weifses Licht auszuschliefsen, das Silberchlorid wurde unter allen Umständen in Berührung mit den Radiumlösungen violett.

Das gewaschene Silberchlorid trocknete man zuerst bei 100° und erhitzte es dann einige Stunden im Luftbad auf 160°; hierauf brachte man es, nachdem es ungefähr 18 Stunden über Phosphorpentoxyd gestanden hatte, in der beschriebenen Weise zur Wägung.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu prüfen und um Erfahrungen in der Ausführung zu sammeln, sowie auch um einen Begriff von seiner Genauigkeit zu erhalten, bevor es wirklich auf das Radiumsalz angewandt wurde, führte ich eine Reihe von Bestimmungen des Atomgewichtes vom Barium im Bariumchlorid aus, das durch systematisches Umkrystallisieren aus Wasser nach der beschriebenen Methode dargestellt war. Derselbe Apparat, dieselben Reagenzien und Lösungen wurden benutzt, die bei den Bestimmungen mit Radium zur Anwendung kamen.

Folgendes sind die Resultate:

$Ag = 107.93$ $Cl = 35.45$.

Bariumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ba
114.7	157.8	137.5
172.1	236.8	137.5
57.1	78.8	136.9
62.6	86.1	137.6
68.1	93.7	137.5

Da die Korrektionen für die verdrängte Luft beim Silberchlorid und bei Bariumchlorid sich nur auf 0.00007 und 0.0002 für je 1 g beliefen, so sind sie natürlich ganz zu vernachlässigen bei so kleinen Mengen wie hier zur Verwendung kamen. Der Wert für das Atomgewicht des Bariums, den der internationale Atomgewichtsausschufs für 1907/8 angenommen hat, ist 137.4.

Diese Bestimmungen wurden ausgeführt an unabhängigen Mengen des Materiales. Da die Menge des Radiumsalzes, die ich hoffen konnte zu erhalten, fast sicher nicht ausreichen würde, um ähnliche unabhängige Bestimmungen auszuführen, so war der Nachweis notwendig, dafs das in der Lösung mit Salpetersäure verbundene Element nach der Fällung des Chlors als Silberchlorid wiedergewonnen und wieder in Chlorid verwandelt werden konnte, und dafs die hierzu erforderlichen Operationen den Wert des Atomgewichtes bei der folgenden Bestimmung nicht beeinflufsten.

Der erste Schritt bestand in der Entfernung des überschüssigen Silbers aus der Lösung. Dieses konnte mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure bewirkt werden. Hierbei zeigte sich sogleich eine Schwierigkeit. Silberchlorid ist nicht vollständig unlöslich in Lösungen von Chlorwasserstoffsäure und den Chloriden der alkalischen Erden und demnach auch wahrscheinlich in einer Lösung von Radiumchlorid. Es war deswegen notwendig, die Chlorwasserstoffsäure so zu bemessen, dafs das Silber vollständig ausgefällt wurde, ohne dafs ein beträchtlicher Überschufs von Chlorwasserstoffsäure in der Lösung blieb. Da die Menge des ursprünglich angewendeten Silbers sowie die Menge des gewogenen Silberchlorids bekannt waren, so war es leicht, die in Lösung verbliebene Menge zu berechnen und so die zu ihrer Ausfällung erforderliche Salzsäuremenge feszustellen. Diese Salzsäuremenge wurde dann in verdünnter Lösung von bekannter Stärke vorsichtig Tropfen für Tropfen, unter dauerndem Schütteln zugefügt, und wenn die Lösung hinreichend klar war, so wurde sie geprüft durch Zusatz eines Tropfens der Salzsäurelösung, um festzustellen, ob der Niederschlag vollständig wäre.

Nachdem die Flüssigkeit bis zur vollständigen Klärung gestanden hatte, wurde die klare Lösung durch den Capillarheber abgezogen, das Silberchlorid in der bereits beschriebenen Weise sorgfältig gewaschen und die Lösung in ein Quarzgefäfs übergeführt und auf einem mit Alkoholflamme geheizten Wasserbade zur Trockne gedampft, um jede mögliche Einwirkung der Schwefeloxyde zu vermeiden, die aus der Verbrennung des Londoner Kohlengases entstehen konnten.

Der getrocknete Rückstand wurde dann wiederholt mit kleinen Mengen von reiner Chlorwasserstoffsäure eingedampft und so in das Chlorid zurückverwandelt.

Zwei Bestimmungen des Atomgewichtes von Barium an einem auf diese Weise wiedergewonnenen Bariumchlorid gaben die folgenden Resultate:

Bariumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ba
139.5	191.4	138.1
78.8	108.3	137.7

In der Hoffnung, dafs ich imstande sein würde, das Radiumbromid bei der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes benutzen zu können, führte ich auf eine ähnliche Weise eine vorläufige Reihe von Bestimmungen des Atomgewichtes vom Barium am Bariumbromid aus, das aus reinem Chlorid hergestellt und aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert war.

Folgendes sind die Ergebnisse:

$$Ag = 107.93. \qquad Br = 79.96.$$

Bariumbromid in mg	Silberbromid in mg	Atomgewicht v. Ba
89.9	113.6	137.5
96.0	121.4	137.3
111.0	140.3	137.4

Zwei Bestimmungen wurden ausgeführt an dem wiedergewonnenen Bariumbromid mit den folgenden Ergebnissen:

Bariumbromid in mg	Silberchromid in mg	Atomgewicht v. Ba
91.0	114.9	137.7
80.8	102.1	137.5

Aus diesen Zahlen erkennt man, dafs eine sehr enge Annäherung an das wahre Atomgewicht des Bariums nach dem beschriebenen Verfahren erreicht werden kann; der gröfste Fehler beträgt eine halbe Einheit oder weniger als 0.5 %. Berücksichtigt man, dafs das Atomgewicht des Radiums wahrscheinlich fast doppelt

so grofs wie das des Bariums ist, so würde ein ungefähr gleich grofser Fehler den Wert um etwa eine Einheit beeinflussen.

Ein Umstand jedoch ist vorhanden, welcher zwar einen Einflufs geltend macht, indem er den Wert für Barium, bestimmt aus dem wiedererhaltenen Chlorid, erhöht, jedoch den Wert für Radium kaum beeinflufst. Beim Radium ist der Einflufs einer kleinen Menge von zurückbleibendem Silberhaloid in dem wiedergewonnenen Salz praktisch zu vernachlässigen, vorausgesetzt, dafs es mit dem gefällten Silberchlorid zur Wägung kommt, da Radiumchlorid annähernd sein eigenes Gewicht Silberchlorid liefert.

Während des Fortschrittes der Arbeit zur Isolierung und Reinigung des Radiumchlorids wurden von Zeit zu Zeit in der beschriebenen Weise Chlorbestimmungen ausgeführt und sobald man annähernd konstante Werte erhielt, wurde angenommen, dafs etwa vorhandenes Barium oder andere Verunreinigungen nur so gering wären, dafs sie die Resultate nicht beeinflussen, wenn man auf die unvermeidlichen Experimentalfehler Rücksicht nahm. Das resultierende Chlorid wurde dann wiederholt und sorgfältig aus reiner starker Salzsäure umkrystallisiert, wobei die an Radium verhältnismäfsig reichen Endlaugen besonders beiseite gesetzt wurden.

Das schliefslich aus dem von Herrn Armet de Lisle gelieferten Material extrahierte gereinigte Salz wog im wasserfreien Zustande 64 mg.

Ich betrachte dieses Salz im wesentlichen als Radiumchlorid; ich bin jedoch nicht in der Lage zu sagen, dafs es absolut frei war von Barium. Gleichzeitig habe ich jedoch Grund zu glauben, dafs die noch vorhandene Menge zu klein war, um das Ergebnis wesentlich zu beeinflussen, wenn man die begrenzte Menge des Salzes, mit der ich arbeiten mufste, berücksichtigt und auch infolgedessen relativ grofsen Versuchsfehler in Betracht zieht.

Mit Hilfe von Sir William Huggins, der liebenswürdigerweise für mich die spektroskopischen Versuche ausführte, war ich in der Lage, Frau Curies Prüfung des Vergleiches der relativen Intensität der Linien von Barium und Radium im Funkenspektrum des abgeschiedenen Radiumchlorids vorzunehmen.

Frau Curie verglich die relative Stärke der Linien 4554.2 von Barium und 4533.3 von Radium. Obwohl diese Linien den Vorteil haben, nahe beieinander zu liegen, sind sie doch von unähnlicher Intensität. Sir William Huggins sprach die Ansicht aus, dafs es eine strengere Prüfung sein würde, die Linie 5536.2 von Barium

mit der Intensität 10 mit den Radiumlinien 5813.8 und 5560.8 zu vergleichen, die ebenfalls die Intensität 10 besitzen. Bei der Ausführung des Versuches, der mehrere Male wiederholt wurde, war die grüne Bariumlinie 5536.2 zwar sichtbar, aber nur aufserordentlich schwach, und zwar schwächer als bei den verdünntesten Bariumchloridlösungen, die wir benutzen konnten.

Mit diesem Material versuchte ich demnach, eine Atomgewichtsbestimmung auszuführen. Der gröfsere Teil der Substanz wurde in das bereits beschriebene Gefäfs übergeführt und die Chlormenge im wasserfreien Salz mit aller Sorgfalt bestimmt. Das Ergebnis war:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
62.7	60.4	226.8

Aus der Lösung wurde das Radium wiedergewonnen, in Chlorid verwandelt, zu dem Teil hinzugefügt, der von der ursprünglichen Menge zurückgeblieben war, und im wasserfreien Salz wieder das Chlorid bestimmt. Das zweite Resultat war:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
63.9	61.8	225.7

Das gereinigte Chlorid aus dem Cambridge Material belief sich auf 24 mg. Eine Chlorbestimmung in einem Teile gab eine Zahl, die über 230 für das Atomgewicht hinausging. Diesem Wert kann weiter keine Wichtigkeit beigelegt werden, wenn man die sehr geringe benutzte Menge berücksichtigt; er zeigt lediglich, dafs das Salz von demselben Reinheitsgrade war, wie das aus dem französischen Material hergestellte.

Dementsprechend wurde es zu der Hauptmenge hinzugefügt und das Ganze wurde wiederholt aus starker Salzsäure umkrystallisiert, wobei etwa 6 mg in die Mutterlaugen gingen. Das erhaltene Chlorid wurde nach abermaligem Trocknen bei 150° wieder mit dem folgenden Resultat analysiert:

Radiumchlorid in mg	Silberchlorid in mg	Atomgewicht v. Ra
78.4	75.3	227.7

Der mittlere Wert ist 226.7 oder der nächste ganzzahlige Wert 227. Man sieht, dafs diese Zahl in sehr guter Übereinstimmung steht mit dem von Frau Curie zuletzt erhaltenem Werte.

Ich denke demnach, dafs es als ziemlich sicher gestellt gelten kann, dafs das Atomgewicht des Radiums jetzt innerhalb einer Ein-

heit bekannt ist, was im Hinblick auf die verhältnismäfsig hohe Zahl unter den vorhandenen Umständen ein so hoher Genauigkeitsgrad ist, wie zu erwarten war.

Im Verhalten des Radiums machten sich jedoch noch einige Tatsachen bemerkbar, die hier erwähnt werden müssen, da sie möglicherweise die Bestimmung des Atomgewichtes beeinflufsten. Wenn eine bestimmte Quantität des Salzes in vollkommen trockener Luft aufbewahrt wird, so nimmt sein Gewicht sehr langsam zu. Die Gewichtszunahme ist sehr gering, aber sie ist auf einer hinreichend empfindlichen Wage vollkommen merklich und kann sich im Laufe von 3 oder 4 Tagen auf 0.3% belaufen. Beim Öffnen des Gefäfses macht sich ein ausgesprochener Geruch nach Ozon bemerkbar, und wenn man die Luft über dem Chlorid durch ein Capillarrohr in eine frisch hergestellte Lösung von Kaliumjodid und Stärke leitet, so wird Jod freigemacht, wie man aus der Wirkung auf die Stärke erkennt. Wenn man überdies Radiumchlorid, das einige Zeit in Berührung mit Luft gestanden hat, in warmem Wasser löst und die Lösung mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, so bemerkt man einen Geruch der an hypochlorige Säure erinnert. Die beobachtete Gewichtszunahme mag demnach darauf zurückgeführt werden, dafs ein Teil der Luft im Gefäfs ozonisiert wird oder auf eine geringe Oxydation des Chlorids oder auf beide Ursachen gemeinsam. Der vereinigte Effekt würde eine Zunahme des Atomgewichtes von Radium bedingen.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung, die das Radiumchlorid hervorruft, ist seine Einwirkung auf farblosen Bergkrystall, der allmählich tief purpurschwarz gefärbt wird. Berthelot hat bereits auf diese Wirkung des Radiums auf Quarz hingewiesen. Die Quarzgefäfse, die ich bei der beschriebenen Untersuchung benutzte, wurden so im Laufe weniger Monate stark gefärbt. Überdies werden diese Gefäfse, ebenso wie Porzellan- und Glasgefäfse etwas von Radiumchlorid angegriffen, scheinbar unter Bildung unlöslicher Silikate. Eine ähnliche Beobachtung hat auch Frau Curie gemacht. Bisweilen geschah es, dafs eine Probe von Radiumchlorid, nachdem sie längere Zeit in Berührung mit Glas gestanden hatte, eine schwach getrübte Lösung ergab, obwohl die wässerige Lösung, nachdem das Salz neuerdings aus Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiert war, vollkommen klar erschien.

Wie bereits angegeben, hatte ich gehofft, eine weitere Reihe von Werten für das Atomgewicht des Radiums durch Analyse des

Bromids zu erhalten. Ich verwandelte, wie erwähnt, das Material von Cambridge in dies Salz; meine Erfahrungen mit diesem Produkt führten mich aber zu dem Schlufs, dafs es nicht hinreichend stabil ist, um zuverlässige Werte für das Atomgewicht des Elementes zu geben. Es scheint Brom zu verlieren und wird eventuell unlöslich im Wasser. Ich hoffe imstande zu sein, diese Änderung genauer untersuchen zu können, sowie auch die Einwirkung von Radiumsalzen auf Glas weiter aufklären zu können.

Zum Schlufs möchte ich meinem Assistenten, Herrn Artur G. Francis meine Anerkennung aussprechen für den Eifer, das Verständnis und die Geschicklichkeit, womit er den schwierigsten und zeitraubendsten Teil der Untersuchung, nämlich die Isolierung und Reinigung des Radiumchlorids, durchgeführt hat.

Ich fühle mich gleichfalls Herrn Prof. Rutherford für die Messungen der Radioaktivität verpflichtet, die er für mich im Laufe der Fraktionierung meines Materiales ausgeführt hat.

London, Government Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1908.

Druckfehlerberichtigung:

In Bd. 57 (1908), 428, Zeile 14 von oben anstatt: „zeigt die geringe Übereinstimmung zwischen . . .“ lies: „zeigt den Grad der Übereinstimmung zwischen . . .“

Antimonide des Eisens und des Cadmiums.

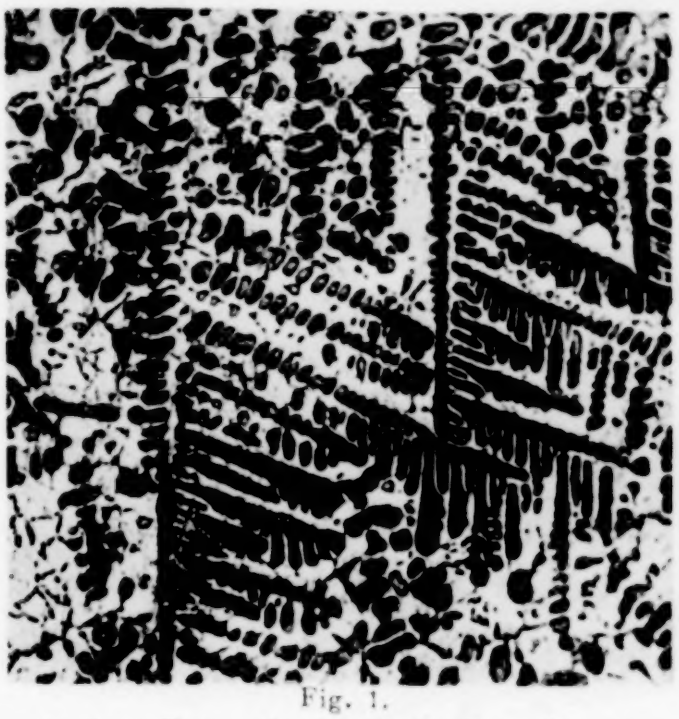


Fig. 1.
60 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.

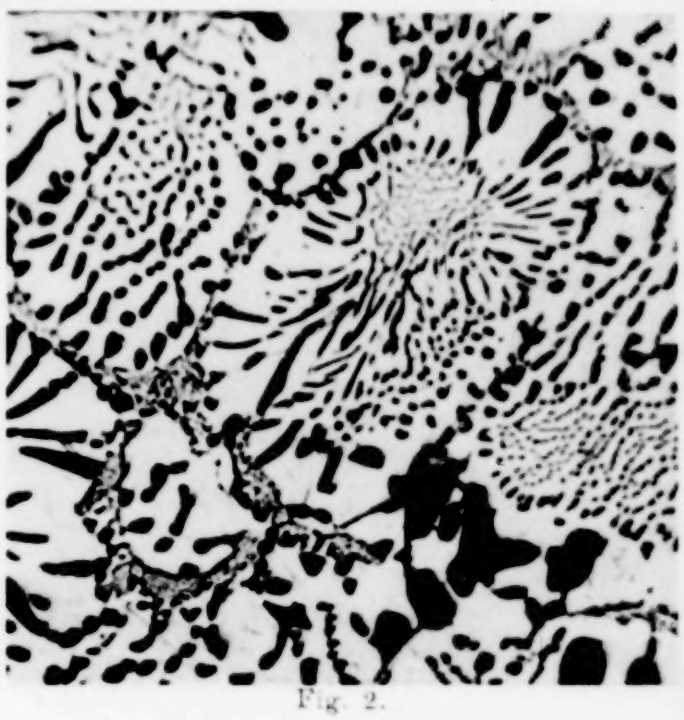


Fig. 2.
19,5 Gew.-Proz. Fe. 300fache Vergrößerung.

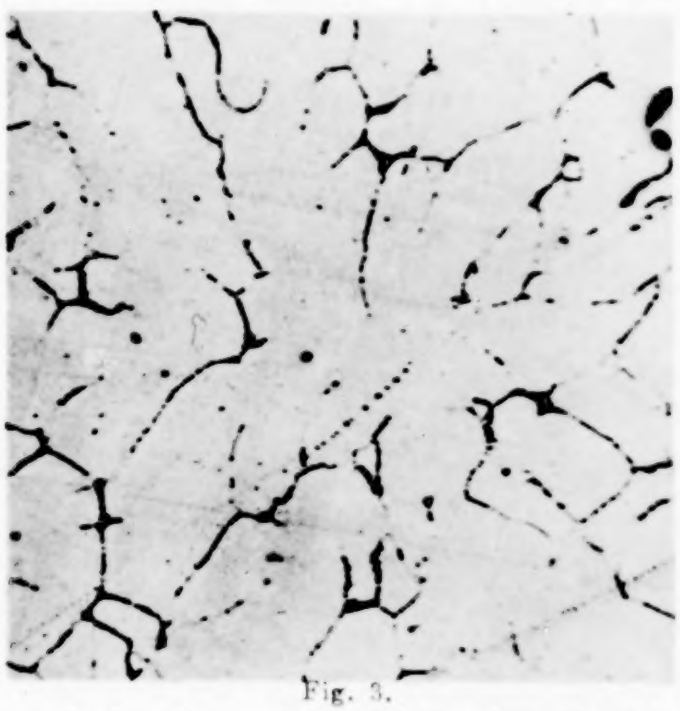


Fig. 3.
41,2 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.



Fig. 4.
18,9 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.



Fig. 5.
18,9 Gew.-Proz. Fe. 120fache Vergrößerung.



Fig. 6.
5 Gew.-Proz. Fe. 100fache Vergrößerung.

Antimonide des Eisens und des Cadmiums



Fig. 7.
7 Gew.-Proz. Fe. 100fache Vergrößerung.

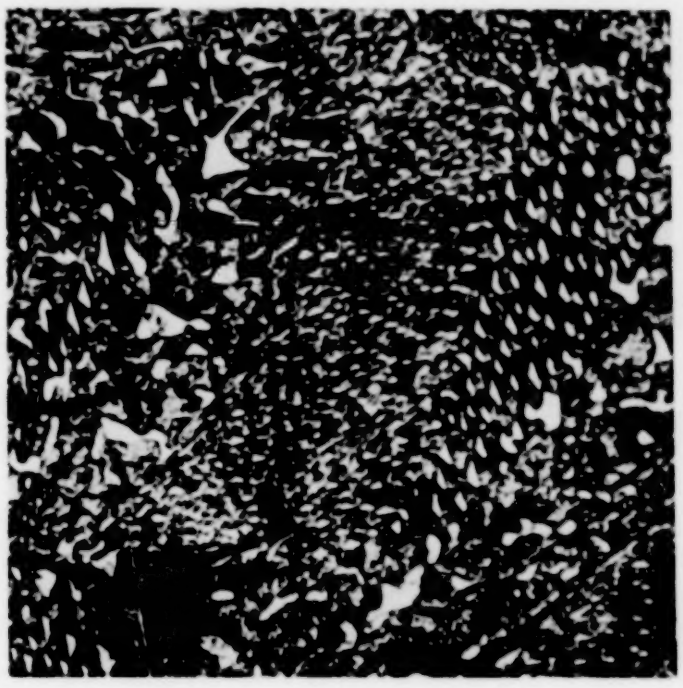


Fig. 8.
60 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

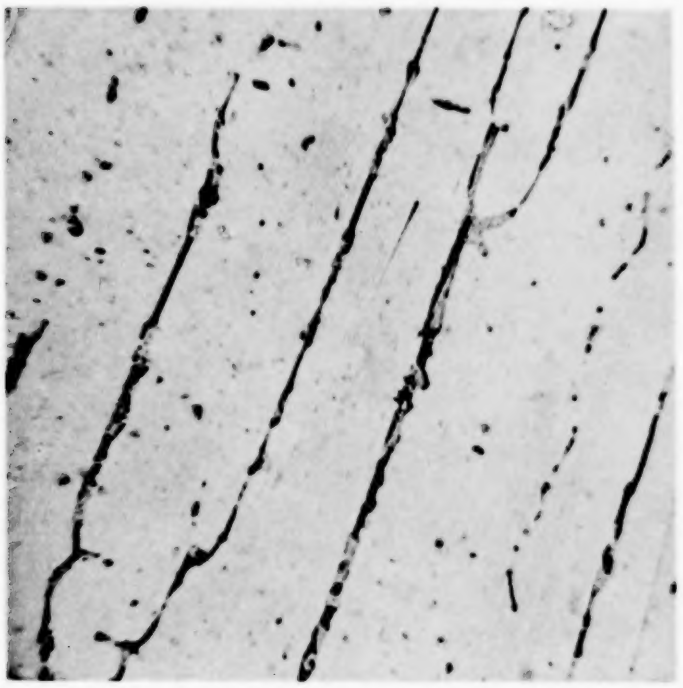


Fig. 9.
48,5 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.



Fig. 10.
59 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

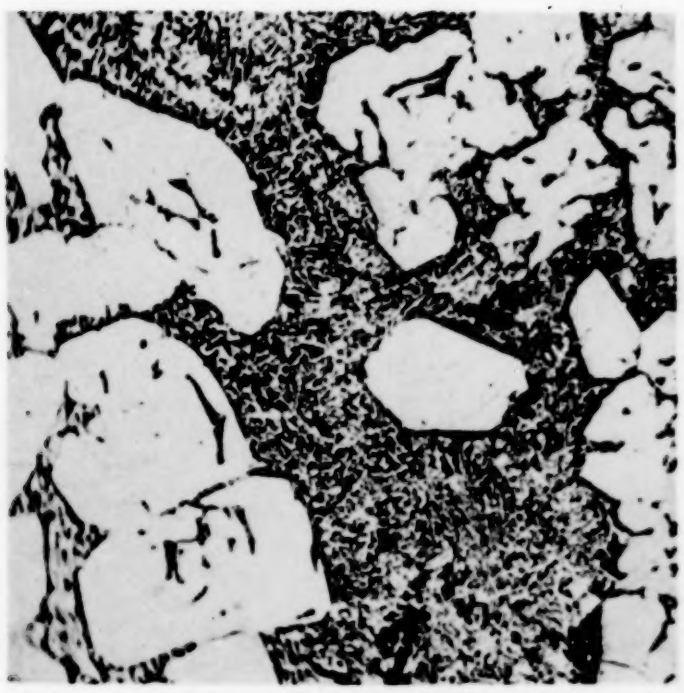


Fig. 11.
75 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.

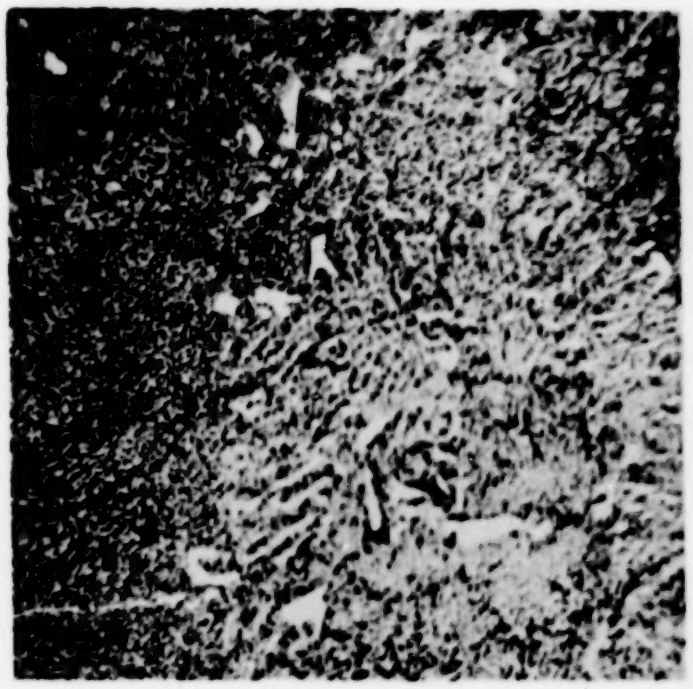
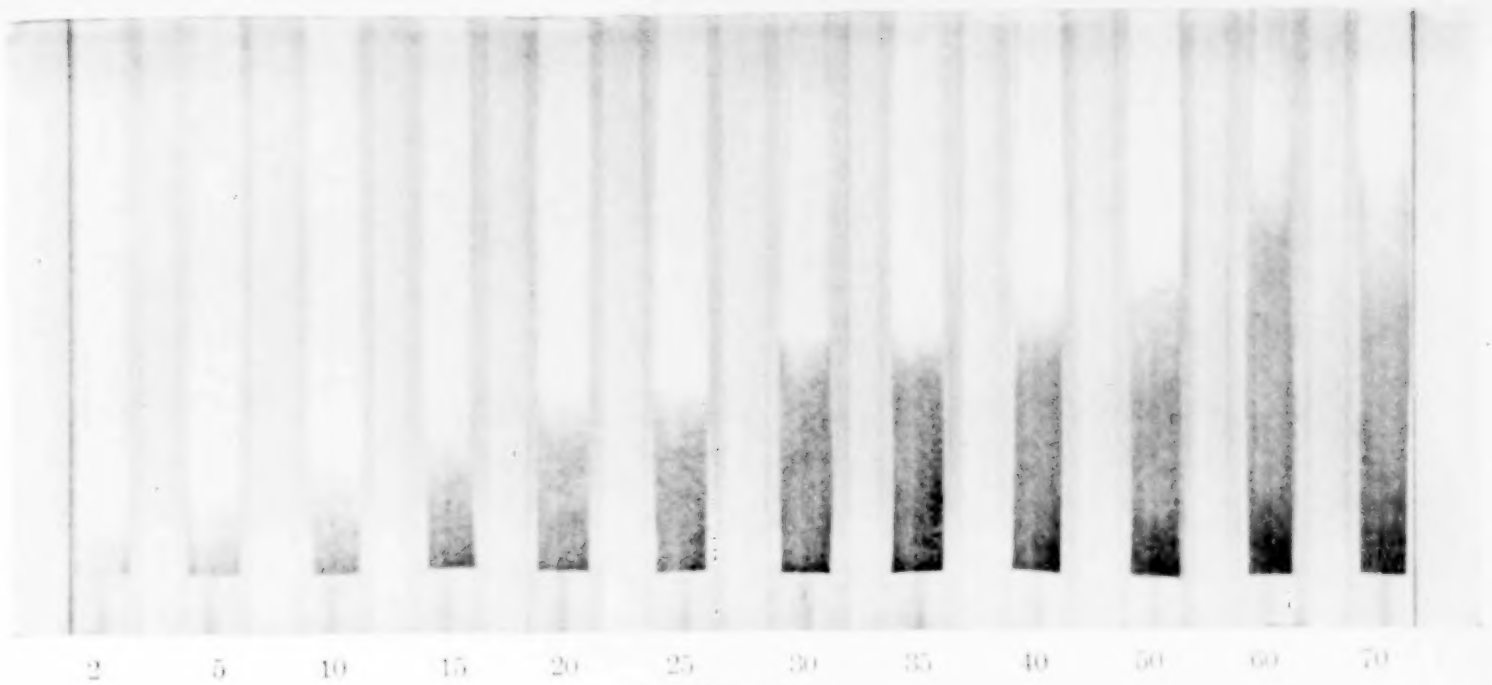
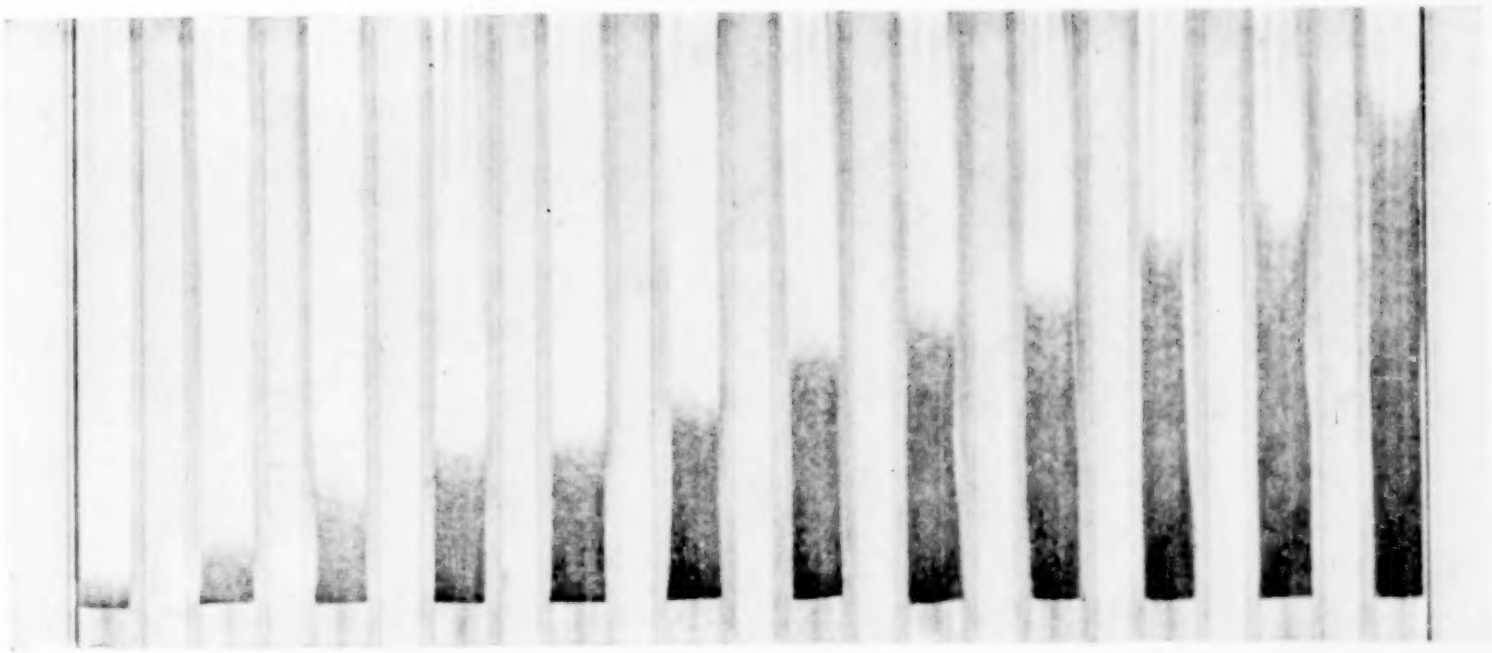


Fig. 12.
48,33 Gew.-Proz. Cd. 120fache Vergrößerung.



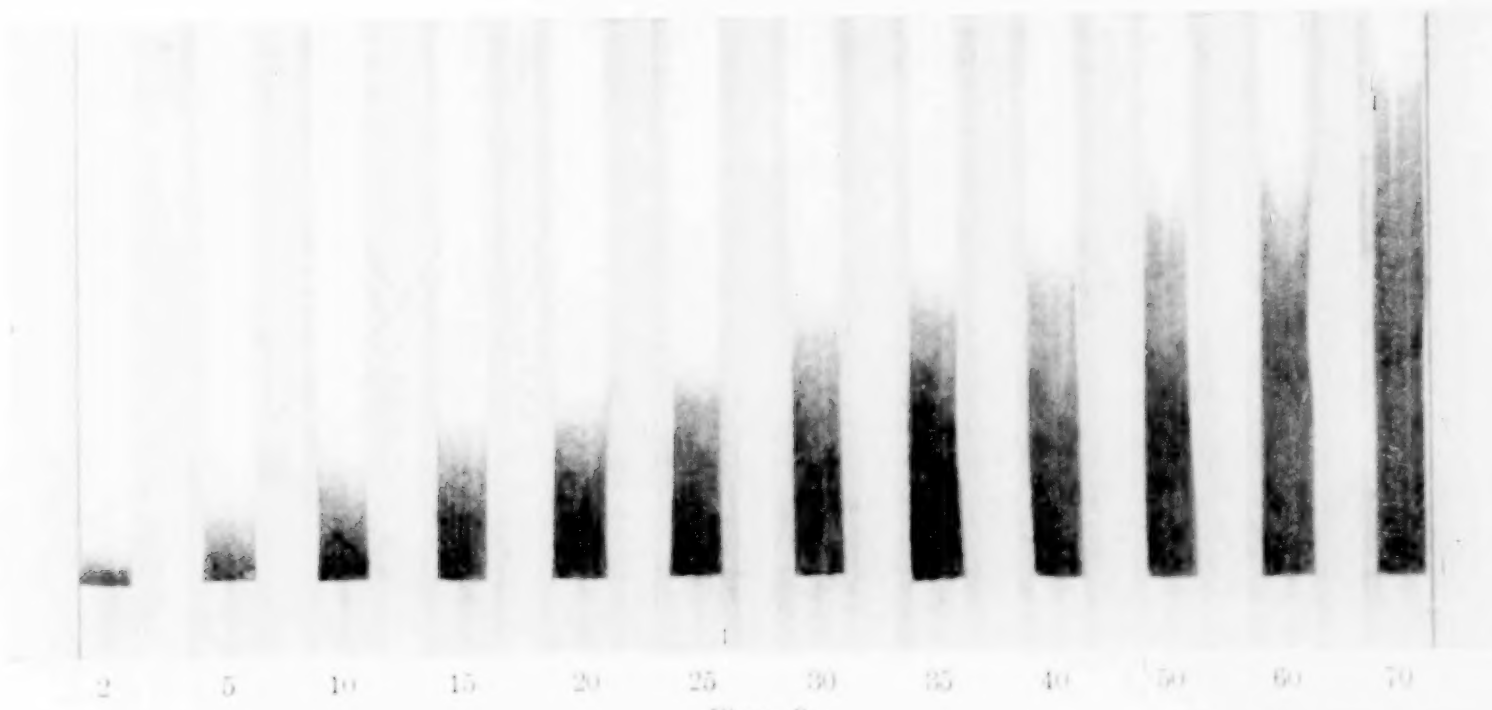
Figur 1.

Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen im ursprünglichen Zustand.



Figur 2.

Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen nach Entwicklung mit Salzsäure.



Figur 3.

Normal-Arsenbanden für die angegebenen Mengen As_2O_3 in Mikromilligrammen nach Entwicklung mit Ammoniak.

UNIV. OF MICH.
JUL 11 1908

Band 58. ***(Schlussheft von Band 58.)*** *Heft 4.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 23. Juni 1908. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

	Seite
George Mc Phail Smith, Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Mit 2 Figuren im Text. (3. April 1908.)	381
L. Pissarjewsky, Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers. (17. April 1908.)	399
Max Gröger, Über Ammoniumdoppelchromate. (30. April 1908.)	412
F. A. Gooch u. Ernest A. Eddy, Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat. (12. Mai 1908.)	427
P. Pfeiffer und M. Tilgner, Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen. (28. April 1908.)	432
T. E. Thorpe, Das Atomgewicht des Radiums. Mit 2 Figuren im Text. (12. Mai 1908.)	443
Berichtigung	456

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 58.

Dieses Heft ist ausgegeben am 23. Juni 1908.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 20. Juni 1908).

A. Gutbier u. H. Micheler, Oxyde des fünfwertigen Wismuts. (31. Mai 1908.)
H. E. Wohlers, Über Adsorptionserscheinungen anorganischer Salze. (2. Juni 1908.)
F. W. Hinrichsen u. L. Wolter, Über die Bestimmung von Wolfram und Chrom im Stahl. (6. Juni 1908.)
A. Rosenheim, J. Hertzmann u. M. Pritze, Über die komplexen Goldsulfite. (8. Juni 1908.)
S. F. Zemcuczny u. S. W. Belynsky, Kobalt-Zinnlegierungen. (8. Juni 1908.)
N. S. Kurnakow u. S. F. Zemcuczny, Die Härte der festen Metallösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen. (8. Juni 1908.)
Punchanan Neogi, Reduktion von Fehling'scher Lösung zu metallischem Kupfer, eine Methode zur Abscheidung von Kupferspiegeln auf Glasgefässen. (15. Juni 1908.)
K. Hüttner, Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser. (15. Juni 1908.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Bibliographie der radioaktiven Stoffe

von

Dr. phil. Richard Lucas

in Leipzig.

1908. Preis M. 3.—.

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

G. Tammann

in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.

Preis M. 9.—.

Metallographie in elementarer Darstellung.

Von

Dr. Rudolf Ruer,

Privatdozent an der Universität Göttingen.

Mit 127 Abbildungen im Text und 5 Tafeln.

Preis brosch. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Physikalisch-chemische Übungen.

Von

Dr. W. A. Roth

a. o. Prof. in Greifswald.

Mit 44 Abbildungen im Text.

Preis gebunden M. 5.—.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens.

Von

Robert Marc.

Mit 17 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Preis M. 4.—.

Ältere Jahrgänge dieser Zeitschrift

sucht billig zu kaufen, sub Chiffre **A. Z. 400.** Offerten an die Exped.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.